

35. Heinrich Brunner: Ueber die Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung aromatischer Nitrosubstitutionsprodukte auf Phenole und mehratomige Alkohole bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln.

(Eingegangen am 27. Januar.)

I. Resorcin und Nitrobenzol.

Erhitzt man 2 Theile Resorcin (2 Moleküle) mit 1 Theil Nitrobenzol (1 Molekül) und 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich das Gemisch bei 100° nach einiger Zeit rothbraun, und giebt ein Tropfen desselben mit Ammoniak versetzt eine rothe Flüssigkeit von intensiv grüner Fluorescenz; wird nun allmählich unter stetem Umschwenken bis auf 150° erhitzt, so nimmt die Masse eine schön blauviolette Färbung an und wird dickflüssig. Gießt man darauf die Schmelze in 50 bis 100 Theile kaltes Wasser, so scheidet sich ein rothbraunes Pulver aus, das sich theilweise in dem Wasser mit gleicher Farbe auflöst. Das Pulver sowohl als auch die Lösung geben mit Basen, besonders Ammoniak, eine fuchsirothe, prachtvoll zinnoberroth fluorescirende Flüssigkeit, deren Färbung sich mit Magdalaroth vergleichen lässt.

Da das sich ausscheidende Pulver leicht in reinem Wasser löslich ist, so lässt sich durch Abfiltriren nur wenig davon gewinnen; dasselbe wurde nach kurzem Auswaschen auf dem Saugfilter auf dem Wasserbade getrocknet, mit Aether, in welchem es unlöslich ist, geschüttelt, um noch Spuren anhaftenden Nitrobenzols zu entfernen, in Alkohol gelöst, filtrirt und auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Es hinterbleibt alsdann eine dunkelgrüne, stickstoff- und schwefelhaltige Masse, die sich in Wasser und Alkohol mit brauner Farbe löst; dieselbe ist eine Sulfosäure, deren Salze die erwähnte zinnoberrothe Fluorescenz zeigen.

Uebersättigt man die schwefelsaure Lösung der Schmelze mit Kalk, Baryt oder Bleioxyd, so entstehen tiefpurpurrothe Lösungen, die, wenn man sie aus einem Gefäß in ein anderes gießt, wie flüssiges Feuer, wenn ich mich des Ausdruckes bedienen darf, erscheinen. Durch doppelte Umsetzung erhält man die Alkalisalze, welche Seide, Wolle und Baumwolle schwach rosaroth, in saurer Lösung gelb bis orangebraun anfärben. Beim Verdampfen auf dem Wasserbade scheinen die Salze eine Zersetzung zu erleiden; sie lösen sich nicht mehr mit derselben schönen Farbe, sondern mehr dunkelroth auf. Zieht man die so veränderten Salze mit Alkohol aus, so löst dieser einen Theil derselben mit der früheren herrlichen Farbe und Fluorescenz, während der Rückstand mit Wasser eine dunkelrothe, braunroth fluorescirende Lösung giebt.

Fügt man zu der alkalischen Lösung der Salze Brom im Ueberschuss und giesst dann in verdünnte Schwefelsäure, so setzt sich ein rothbraunes, krystallinisches Pulver ab, das sich in Alkohol zu einer rothfluorescirenden Flüssigkeit löst, die mit Alkalien blauviolett wird und Seide mit derselben Nuance anfärbt.

Der Verlauf der ganzen Reaction ist so gleichmässig, dass man, auch ohne quantitativ zu arbeiten, in wenigen Minuten dieselbe qualitativ ausführen kann. Man bringt, etwa eine Bohne gross, pulverisirtes Resorcin in einen Reagircyylinder, setzt einige Tropfen Nitrobenzol und ca. 3 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu, erhitzt dann unter stetem Umschwenken vorsichtig bis zum Eintreten einer blauvioletten Färbung sowie Verdickung der Masse und giesst alsdann in Wasser. Die geringste Menge dieser wässrigen Lösung oder des sich gleichzeitig ausscheidenden, braunrothen Pulvers giebt, ohne vorher gereinigt zu werden, mit Ammoniak die fuchsinrothe, zinnberroth fluorescirende Lösung.

Die Reaction der Schmelze mit Basen ist von ausserordentlicher Schärfe; unwägbare Spuren genügen, um dieselbe hervorzurufen und scheint der Körper eines der empfindlichsten Reagentien auf Basen zu sein. Versetzt man z. B. Trinkwasser mit einigen Tropfen der stark verdünnten, wässrigen Lösung, so tritt eine deutliche Rothfärbung ein, welche, trotz der Verdünnung, noch die Fluorescenz erkennen lässt. Säuren entfärben sofort. Jedenfalls ist die Reaction empfindlicher als diejenige mit Phenolphthaleïn, da letzteres mit dem gleichen Trinkwasser keine Spur von Färbung zeigte.

Giesst man die oben erwähnte Schmelze in nur 10 Theile Wasser und erhitzt dann das Gemisch einige Zeit auf dem Sandbade, bringt dann auf ein Saugfilter und wäscht aus, so hinterbleibt ein schwarzgrünes Pulver, das sich in Alkalien rosaroth mit intensiv grüner Fluorescenz löst, eine Farbenreaction, die ebenso empfindlich wie diejenige der rothfluorescirenden Substanz ist. Dasselbe Resultat wird erzielt beim Erhitzen der gleichen Mengen von Resorcin (2 Theile) und Nitrobenzol (1 Theil) mit nur 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure oder Chlorzink auf 135 — 140°. Nach einiger Zeit tritt eine heftige Reaction ein; es bildet sich eine braunschwarze, glänzende, in Aether unlösliche, in Wasser und Alkohol mit brauner Farbe sich lösende Masse, die nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein braunschwarzes, elektrisches Pulver bildet, das sich in Alkalien mit rothbrauner Farbe zu einer äusserst stark grün fluorescirenden Flüssigkeit löst. Die wässrige Lösung wird durch Bleiacetat gefällt; schüttelt man diesen Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure und filtrirt, so entsteht auf Zusatz von Ammoniak eine rosaroth, prächtig chromgrün fluorescirende Lösung. — In alkalischer Lösung mit Brom im Ueber-

schuss behandelt, bildet sich ein gelbes Bromderivat, das sich in Alkalien ohne Fluorescenz löst.

Neben der grünfluorescirenden Verbindung entsteht noch eine blaufluorescirende. Dieselbe wird erhalten, wenn man die Schmelze mit Baryumcarbonat neutralisirt, das Baryumsalz zur Trockene verdampft und dann mit Alkohol auszieht. Die alkoholische Lösung giebt mit Ammoniak eine mattblaue Fluorescenz, während das zurückbleibende Baryumsalz sich in Wasser mit grüner Fluorescenz löst.

Es scheint mir unzweifelhaft, dass die grün- und die blaufluorescirende Verbindung identisch mit den von Barth und Weidel¹⁾ erhaltenen ätherartigen Condensationsprodukten des Resorcins sind.

Veranlassung zu dieser Arbeit war der Gedanke, ob Phenole, welche sowohl mit aromatischen als auch mit Fettsäuren leicht Condensationsprodukte liefern, nicht auch mit den Nitroderivaten der Kohlenwasserstoffe, in denen der negative Charakter durch die Nitrogruppe erhöht wird, ähnliche Umsetzungen eingehen. Ich habe die Reaktion quantitativ vorläufig nur mit Resorcin verfolgt, indem ich hierbei zuerst die frappantesten Resultate erzielte; qualitativ habe ich noch folgende Beobachtungen gemacht: Hydrochinon, Brenzcatechin, Pyrogallol und Parakresol scheinen mit Nitrobenzol keine Farbstoffe zu geben, dagegen entsteht mit Phenol und Thymol ein rother, mit Orcin ein rother, braunroth fluorescirender Farbstoff. Die Bildung des letzteren scheint ebenso leicht und glatt vor sich zu gehen wie diejenige mit Resorcin.

Wiederholte Versuche zeigten, dass der Verlauf der Reaktion am günstigsten ist, wenn ein Molekül Nitrobenzol auf 2 Moleküle Resorcin einwirkt; wird mehr Nitrobenzol angewendet, so bleibt es unzersetzt. Da der Bildung der roth fluorescirenden Substanz diejenige der grün fluorescirenden, welche, wie oben angeführt, ein ätherartiges Condensationsprodukt des Resorcins ist, vorangeht, so dürfte der rothe Farbstoff wohl so entstehen, dass nach dem Entstehen des Resorcinäthers dem Nitrobenzol der Sauerstoff durch Wasserstoff aus dem Benzolkern oder, wie es Liebermann²⁾ annimmt, aus den noch bleibenden Hydroxylen des Resorcinäthers entzogen wird. Selbstverständlich muss jede theoretische Betrachtung so lange ausgeschlossen bleiben, bis analytische Daten vorliegen. Ob fertig gebildeter Resorcinäther mit Nitrobenzol und Schwefelsäure denselben Farbstoff giebt, werden in Ausführung begriffene Versuche lehren.

Seiner Zeit fand E. Kopp³⁾, dass die geringste Quantität von Resorcin mit einem Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure über-

¹⁾ Diese Berichte X, 1469.

²⁾ Diese Berichte VII, 1161.

³⁾ Diese Berichte VI, 447.

gossen, sich darin mit orangegelber Färbung löst; diese wird nach und nach dunkler, dann grünlichblau, grün und geht nach 20—30 Minuten in das prachtvollste Blau über; erwärmt man die blaue Lösung auf 90—100°, so geht das Blau in ebenso schönes Purpurroth über. Die purpurrothe Lösung mit Wasser verdünnt wird gelbroth, beim Uebersättigen mit verdünnter Natronlauge intensiv carminroth. Die Flüssigkeit zeigt dabei ausgezeichnete Fluorescenz: bei reflektirtem Licht erscheint sie ganz trüb und undurchsichtig, wie wenn ein braunrother Körper in grosser Quantität darin suspendirt wäre.« — Liebermann¹⁾ zeigte später, dass diese Reaktion Kopp's auf Gegenwart von salpetriger Säure in der Schwefelsäure beruhte, und dass der von ihm nach Kopp's Angaben dargestellte Farbstoff identisch mit Weselsky's Diazoessorufin²⁾ ist, welches durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Diazoescorcin entsteht und sich in Alkalien zu einer carmoisinrothen Flüssigkeit von intensiv zinnoberrother Fluorescenz löst.

Was Farbe und Fluorescenz anbetrifft, ist die von mir erhaltene Verbindung dem Weselsky'schen Diazoessorufin äusserst ähnlich; ob beide Körper identisch sind, ist vorläufig noch nicht zu bestimmen; es spricht dagegen der Umstand, dass zu der Bildung des Diazoessorufins mehr Nitrobenzol erforderlich ist als die von mir beschriebene Reaktion anzeigt. Ferner mache ich darauf aufmerksam, dass die von Liebermann durch Einwirkung von salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure auf Phenole erhaltenen Farbstoffe nach des bewährten Forschers Angaben³⁾ auch nicht identisch mit dem von Weselsky durch Einwirkung von salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure auf verdünnte ätherische Resorcinlösung erhaltenen Farbstoff sind. —

Grosse Aehnlichkeit zeigt ferner die von mir erhaltene, roth fluorescirende Substanz und ihr Bromderivat mit dem von Bindschedler und Busch im Jahre 1878 in Paris ausgestellten und seither patentirten Azoresorcin und Resorcinblau. Nach einer Privatmittheilung des Hrn. J. J. Koch wurde das Azoresorcin von Letzterem damals durch Einwirkung von Natriumnitrat auf in Schwefelsäure erwärmtes Resorcin dargestellt.

Das von den HHrn. Bindschedler und Busch genommene Patent lautet ungefähr: »1 Theil Resorcin wird mit 5 Theilen mit NO₂-gesättigter Schwefelsäure erwärmt« oder »10 kg Resorcin in 90 L Wasser eingetragen, hinlänglich Natronlauge zur Bildung von Mononatriumresorcin und 10 kg Amylnitrit zugesetzt, getrocknet, mit dem gleichen Gewicht Resorcin gemischt, in 10 Theile concentrirter Schwefelsäure

1) Diese Berichte VII, 248.

2) Diese Berichte IV, 614.

3) Diese Berichte VII, 247.

eingetragen, eine Stunde lang auf 100° erwärmt und in Wasser gegossen.« Ich habe nach dieser Vorschrift gearbeitet und in der That ein dem meinigen sehr ähnliches Produkt erhalten. Sollten die Farben identisch sein, so ist demnach meine Methode, so weit bislang Versuche es lehrten, einfacher, sicherer und ausgiebiger. Bemerken will ich noch, dass ich mit Nitroäthan ein ähnliches Resultat erzielte. Wenn im weiteren Verlauf der Untersuchung es sich herausstellen sollte, dass der von mir erhaltene Farbstoff mit demjenigen von Weselsky, von Bindschedler und Busch oder, was am wahrscheinlichsten ist, mit den von Liebermann identisch ist, so dürfte die vorstehende Arbeit einen baldigen Abschluss finden, könnte aber immerhin einen Beitrag zur Bildung der Liebermann'schen Farbstoffe liefern.

Ich bin mit der Darstellung von reinem Material beschäftigt und hoffe in Bälde durch Analysen und eingehenderes Studium der Derivate und Nebenprodukte Aufschluss über Bildung und Constitution der besprochenen Körper geben zu können. Gleichzeitig habe ich in den Kreis meiner Untersuchung die Einwirkung der Homologen des Nitrobenzols sowie der Di- und Trinitrokohlenwasserstoffe auf die übrigen ein- und mehratomigen Phenole hineingezogen.

II. Erythrit und Rohrzucker mit Nitroalizarin.

Bei Gelegenheit theilte mir Hr. Gustav Auerbach mit, dass er beim Studium der Einwirkung von Nitroalizarin auf mehratomige Alkohole Resultate erhalten habe, die, wenn auch ohne technischen Werth, dennoch untersuchungswerth seien, und veranlasste mich die Untersuchung weiter zu führen. Nachdem Hr. Graebe, auf gestellte Anfrage, mich in liebenswürdigster Weise versicherte, dass er die Fortführung der Reaction meinerseits als keinerlei Eingriff in seine Arbeit über die Bildung des Alizarinblaus aus Nitroalizarin und Glycerin betrachte, entschloss ich mich, obiger kurzen Mittheilung nachstehende Zeilen beizufügen, ein eingehenderes Studium, auch auf Mannit u. s. w. ausgedehnt, mir vorbehaltend.

Ein Theil gepulvertes Nitroalizarin wird mit 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure in einem Becherglase übergossen und das Gemisch im Oelbade auf 90° erwärmt. Man fügt nun ein kleines Stück blankes Eisen (einen Drahtnagel, Eisendrahtspahn u. s. w.) hinzu und mischt unter stetem Umrühren fein gepulverten Erythrit (1½ Theile) oder Rohrzucker (2 Theile) hinzu. Bei etwa 100 — 110° beginnt die Reaction, indem sich am Eisen die Mischung dunkelbraun färbt. Die Braunfärbung verbreitet sich dann schnell über die ganze Masse; es tritt starkes Schäumen auf, welches kaum eine Minute dauert und nach dessen Aufhören die Schmelze sofort in Wasser gegossen werden muss. Etwaige harte Brocken werden zerdrückt, das Pulver neutral

gewaschen und getrocknet. Die getrocknete Masse wird dann mit Alkohol oder Eisessig extrahirt und krystallisirt.

Beim Eingiessen der Schmelze in Wasser muss man aus der verdünnten Schwefelsäure sofort das Eisen entfernen, weil sonst der Farbstoff reducirt, resp. zerstört wird. Man kann auch ganz ohne Eisen arbeiten, allein dann tritt die Reaction bei viel höherer Temperatur ein und die Ausbeute ist bedeutend geringer.

Das gereinigte Produkt aus Erythrit ist ein braunrothes Pulver, das sich mit Ammoniak violett färbt, mit Natronlauge sofort schön blauviolett.

Das aus Rohrzucker erhaltene Produkt bildet ebenfalls ein braunrothes, krystallinisches Pulver, das sich in Ammoniak purpurroth, in Natronlauge mit intensiv blauer Farbe löst. —

Ich gebe diese unvollständigen Notizen, um das Arbeitsfeld mir wahren zu können und bitte die vorläufige Mittheilung als solche beurtheilen zu wollen.

Lausanne, 25. Januar 1882.

36. R. F. Morley: Oxypropyltoluidin.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Ein Molekül *p*-Toluidin löst sich in einem Molekül Propylenoxyd unter bedeutender Wärmeabsorption. Diese Lösung erhitze ich vier Stunden auf dem Wasserbade, wobei Vereinigung der Substanzen stattfand. Die dick gewordene Flüssigkeit unterwarf ich der Destillation; sie lieferte kein Propylenoxyd und blos ein paar Tropfen Toluidin, das Quecksilber im Thermometer stieg vielmehr rasch bis 280°, blieb bei 285—288° einige Zeit constant, und erreichte schliesslich 360°, ehe Alles übergegangen war.

Das Destillat blieb flüssig, nur die Hauptfraktion 285—296° erstarrte nach einiger Zeit; diese wurde aus wenig Benzol umkrystallisirt und der Analyse unterworfen:

Berechnet für N		Gefunden
$\begin{array}{l} \diagup C_9H_7O \\ \cdot C_7H_7 \\ \diagdown H \end{array}$		
C	72.73	72.92 pCt.
H	9.09	9.30 »
N	8.48	8.39 »

Die Zahlen stimmen mit der Formel für Oxypropyltoluidin überein.

Der Körper schmilzt bei 74°, färbt sich nur wenig an der Luft, siedet bei circa 290° unter theilweiser Zersetzung, ist in Wasser unlöslich, dagegen in Benzol und Aether sehr leicht löslich; aus einer