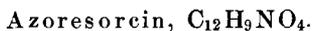


437. Heinrich Brunner und Charles Krämer: Ueber Azoresorcin und Azoresorufin.

(Eingegangen am 13. August).

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ zeigte der Eine von uns, dass beim Erhitzen von Resorcin mit Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure ein in alkalischer Lösung prachtvoll zinnberroth fluorescirender Farbstoff entsteht, welcher muthmasslich mit Weselsky's Diazoresorufin identisch sei, oder aber mit den Liebermann'schen Farbstoffen in naher Beziehung stehe. Wir haben gemeinschaftlich die Untersuchung verfolgt und stellte es sich im Verlaufe derselben heraus, dass Resorcin nicht nur mit Liebermann's (salpetrigsäurehaltige Schwefelsäure) und Weselsky's Reagens (salpetrigsäurehaltige Salpetersäure auf verdünnte, ätherische Resorcinlösung), sondern auch mit Nitrobenzol und Schwefelsäure denselben Farbstoff: Weselsky's Diazoresorufin liefert, dass jedoch mit anderen Phenolen die erwähnten Reagentien, wie es seinerzeit schon Liebermann²⁾ anführte, theilweise Farbstoffe verschiedener Zusammensetzung und Eigenschaften geben. Sind nun auch in experimenteller Hinsicht unsere Resultate vielfach mit den von Liebermann und Weselsky erzielten übereinstimmend, so hat doch das Studium über Bildung und Zusammensetzung des zuerst von Weselsky beschriebenen Diazoresorufins, welches wir gezwungenermaassen mit dem unsrigen vergleichen mussten, wesentliche Verschiedenheiten ergeben und, da als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Weselsky's Diazoresorufin das ebenfalls von ihm entdeckte Diazoresorcin dient, so war es, zur Controlirung unserer Arbeit, unvermeidlich, Weselsky Schritt für Schritt zu verfolgen. Wie nachstehende Zeilen es darthun, geht aus unserer Untersuchung hervor, dass Weselsky's Diazoresorcin nicht zwei, sondern nur ein Atom Stickstoff im Moleküle enthält und dass, wie es selbst, so auch alle seine Derivate auf je ein Atom Stickstoff zwölf Atome Kohlenstoff enthalten. Diese Verbindungen können mithin nicht als Diazokörper bezeichnet werden. Wir werden uns im Nachstehenden statt der Namen: Diazoresorcin und Diazoresorufin der Ausdrücke: Azoresorcin und Azoresorufin bedienen.



Zu seiner Darstellung wurde genau nach Weselsky³⁾ verfahren: Eine Lösung von 4 g Resorcin in 300 ccm Aether wurde mit 40—50 Tropfen einer durch Einstellen in Eiswasser gekühlten Salpetersäure

¹⁾ Diese Berichte XV, 174.

²⁾ Diese Berichte VII, 247.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 162, 274.

von 1.25 spec. Gewicht, welche mit aus Stärke und Salpetersäure entwickeltem Gas gesättigt war, versetzt. Nach mehrtägigem Stehen wurde der Aether abgegossen, die entstandenen braunen Krystallkrusten von den Glaswänden abgelöst und mit Aether so lange gewaschen, bis dieser nicht mehr gefärbt ablief. Das Rohprodukt wurde alsdann nach dem Trocknen zerrieben und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das kirschroth gewordene Filtrat mit Ammoniak eine rein blauviolette Farbe gab. Der gebliebene Rückstand ward alsdann aus Eisessig umkrystallisirt.

Das Azoresorcin schießt in kleinen, cantharidengrünen, glänzenden Krystallen an, die sich in Alkalien mit herrlich blauvioletter Farbe zu einer braunfluorescirenden Flüssigkeit lösen; in Wasser und Aether ist es unlöslich, in Alkohol schwer löslich mit gelber Farbe.

Die Analysen führen zu der Formel: $C_{12}H_9NO_4$.

1) 0.1246 g Substanz gaben 0.2864 g Kohlensäure und 0.0519 g Wasser.

2) 0.1401 g Substanz gaben 0.3217 g Kohlensäure und 0.0534 g Wasser.

3) 0.1671 g Substanz gaben 0.3848 g Kohlensäure und 0.0626 g Wasser.

4) 0.2295 g Substanz in Salmiak verwandelt, erforderten 10.4 ccm $\frac{1}{10}$ Silbernitrat ¹⁾.

5) 0.0940 g Substanz in Salmiak verwandelt, erforderten 4.2 ccm $\frac{1}{10}$ Silbernitrat.

6) 0.2666 g Substanz in Salmiak verwandelt, erforderten 12 ccm $\frac{1}{10}$ Silbernitrat.

7) 0.1063 g Substanz gaben 5.9 ccm Stickstoff bei 20° und 717.4 mm Druck.

8) 0.1460 g Substanz gaben 8.5 ccm Stickstoff bei 21° und 719.5 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_9NO_4$	Gefunden							
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C 62.33	62.68	62.62	62.8	—	—	—	—	— pCt.
H 3.89	4.62	4.23	4.16	—	—	—	—	»
N 6.06	—	—	—	6.34	6.25	6.3	5.98	6.26 »

¹⁾ Wenn wir den Stickstoff durch Verbrennen der Substanz mit Natronkalk als Ammoniak bestimmen, so wird letzteres in Salzsäure aufgefangen, die Lösung verdampft, der Rückstand wieder in Wasser aufgenommen, filtrirt, und im Filtrat der Stickstoff indirect durch Titiren des Chlors mittelst $\frac{1}{10}$ Silbernitratlösung und chromsaurem Kali als Indicator bestimmt.

eine detaillirte Untersuchung auf Phenol, Orcin und Thymol beschränkt.¹⁾ Wir gewannen das Azoresorufin nach folgendem Verfahren:

5 g fein gepulvertes Resorcin werden in 15 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst und allmählig 40 g Reagens zugesetzt. In der Kälte färbt sich die Masse prachtvoll blau, muss aber zur Bildung des Azoresorufins auf 140° erhitzt werden, dann nimmt sie eine violette Färbung an und scheidet, nach dem Eingiessen in viel kaltes Wasser, amorphes Azoresorufin als rothbraunen Niederschlag, der theilweise in Lösung bleibt, aus. Man neutralisirt, ohne zu filtriren, mit kohlenurem Natron und engt die Lösung durch Verdampfen auf ein geringes Volumen ein. Das nach dem Erkalten sich ausscheidende Glaubersalz wird mit der Mutterlauge zerrieben und das Gemenge mit Alkohol ausgezogen: ein prachtvoll zinnoberroth fluorescirendes Natriumsalz des Azoresorufins geht in Lösung, während ein in Wasser mit rother Farbe löslicher, braunfluorescirender Farbstoff zurückbleibt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird der Rückstand mit Salzsäure gefällt, der sich ausscheidende rothbraune Niederschlag auf dem Saugfilter mit Wasser ausgewaschen, und nach dem Auflösen desselben in heisser, concentrirter Salzsäure und Krystallisirenlassen reines Azoresorufin gewonnen.

Während Liebermann's Phenol-, Orcin- und Thymolfarbstoff sich bei Temperaturen von 40—50° bilden, erheischt das Resorcin 140°. Bis zu 60° bildet sich ein in Alkalien mit schmutzig violetter Farbe löslicher, braunfluorescirender Farbstoff, der jedenfalls Azoresorcin ist, so dass auch hier, wie nach den anderen Verfahren, das Azoresorufin aus vorher gebildetem Azoresorcin durch Wasserentziehung entsteht.

c) Bindschedler und Busch²⁾ bereiten das Azoresorufin aus Nitrosoresorcin, erhalten durch Einwirkung von Amylnitrit auf Mononatriumresorcin. Es wird diese Reaktion durch Fèvre³⁾ bestätigt, welcher durch Erhitzen von reinem Nitrosoresorcin mit Resorcin und concentrirter Schwefelsäure Azoresorufin gewann. Wir haben gleichfalls reines Mononitrosoresorcin nach Fèvre's Methode bereitet und gefunden, dass es genügt dasselbe mit Resorcin und concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade zu erwärmen, um sofort reines Azoresorufin zu bekommen.

d) Nach Brunner. 5 g Resorcin, 2,5 g Nitrobenzol und 75 g concentrirte Schwefelsäure werden allmählich, unter beständigem Umrühren, auf 170° erhitzt, bis die Schmelze eine schön violette Färbung angenommen hat. Ehe sie anfängt, sich zu verdicken, wird dieselbe

¹⁾ Diese Berichte VII, 1099.

²⁾ 1878 genommenes Patent.

³⁾ Comptes rendus T. 96, 790.

in viel kaltes Wasser gegossen. Nachdem zahlreiche Versuche, durch Neutralisiren der Schmelze mit Calcium-, Baryum- und Bleicarbonat aus den betreffenden Salzen den Farbstoff abzuscheiden, scheiterten, fanden wir als bestes Mittel die Masse mit Natriumcarbonat zu neutralisiren, und dann weiter so zu verfahren wie wir es bei dem mit Liebermann's Reagens erhaltenen Azoresorufin angegeben haben. Während jedoch beim Zersetzen des Natriumsalzes, des mit Liebermann's Reagens dargestellten Azoresorufins, nur letzteres ausfällt, scheiden sich beim Fällen des mit Nitrobenzol gewonnenen Azoresorufins gleichzeitig weisse, atlasglänzende Nadeln ab, die, wie später gezeigt werden wird, *p*-Amidophenolsulfonsäure sind. Um letztere vom Farbstoff zu trennen, wird der Gesamtniederschlag in heissem Ammoniak gelöst, filtrirt und noch heiss mit Salzsäure ausgefällt: ist die Lösung nicht zu concentrirt, so wird nur Azoresorufin ausgeschieden, während die *p*-Amidophenolsulfonsäure in Lösung bleibt und nach deren Erkalten auskrystallisirt. Die Ausbeute an Farbstoff ist ganz ausserordentlich gering.

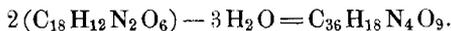
Das nach der einen oder anderen Methode dargestellte Azoresorufin bildet im amorphen Zustande ein rothbraunes Pulver; es ist unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schöner blauvioletter Farbe unter Bildung einer Sulfonsäure, die durch Wasser wieder zersetzt wird; in Alkalien, besonders in alkoholischer Lösung, zu einer carmoisinrothen, ganz prachtvoll zinnoberroth fluorescirenden Flüssigkeit, deren Farbintensität so bedeutend ist, dass das Azoresorufin, wie schon seinerzeit erwähnt wurde, wohl eines der empfindlichsten Reagentien auf Alkalien ist: Ein Tropfen einer tausendstel Normalnatronlösung giebt mit Azoresorufin bereits eine charakteristische Färbung, während Phenolphthaleïn in solcher Verdünnung noch nicht reagirt. Das beste Lösungsmittel ist Salzsäure von 1.13 specifischem Gewicht, aus welcher es in kleinen, prismatischen, granatrothen Krystallen anschießt.

Die nachstehenden analytischen Daten beweisen, dass dem Azoresorufin die Formel $C_{24}H_{16}N_2O_7$ zukommt:

Nach Weselsky bereitet (bei 100° getrocknet):

- 1) 0.1136 g Substanz gaben 0.2694 g Kohlensäure und 0.0471 g Wasser.
- 2) 0.1192 g Substanz gaben 0.2828 g Kohlensäure und 0.0512 g Wasser.
- 3) 0.1071 g Substanz gaben 6.1 ccm Stickstoff bei 20° und 721 mm Druck.
- 4) 0.1394 g Substanz gaben 7.9 ccm Stickstoff bei 22° und 717.5 mm Druck.

Weselsky, der für das Azoresorufin die Formel $C_{36}H_{18}N_4O_9$ aufstellte, fasste sein Entstehen aus Azoresorcin in ähnlichem Sinne auf; nach ihm vereinigen sich jedoch zwei Moleküle Azoresorcin unter Verlust von drei Molekülen Wasser zu Azoresorufin:



Der in diesen Berichten gestattete Raum erlaubt uns nicht näher auf die von Weselsky veröffentlichten Formeln, die meistens fast eine halbe Druckseite der Liebig'schen Annalen einnehmen, einzugehen; wir müssen uns begnügen, auf seine in jenen Blättern¹⁾ veröffentlichte Arbeit hinzuweisen, und die von uns in vorstehenden Zeilen für das Azoresorcin und Azoresorufin angegebenen Formeln durch eine Reihe von Derivaten zu bekräftigen. Zuvor sind wir jedoch genöthigt einige Worte vorauszuschicken, welche die erste vorläufige Mittheilung vervollständigen. Es wurde in derselben angegeben, dass beim Erhitzen von Nitrobenzol und Resorcin mit wenig concentrirter Schwefelsäure oder, wenn man die Schwefelsäure durch Chlorzink ersetzt, ein Gemenge einer grün- und einer blaufluorescirenden Verbindung entsteht, welche wahrscheinlich mit den von Barth und Weidel²⁾ entdeckten ätherartigen Condensationsprodukten des Resorcins identisch seien: Angestellte vergleichende Versuche haben diese Vermuthungen bestätigt. Das Azoresorufin wird folglich unter jenen Bedingungen nicht mit Nitrobenzol erzeugt.

Die früher gemachte Angabe, dass auch Nitroäthan mit Resorcin und Schwefelsäure erhitzt einen Farbstoff liefert, muss widerrufen werden. Der Irrthum hat seinen Grund in unreinem Material: völlig reines Nitroäthan liefert mit Resorcin keinen Farbstoff.

Ferner zeigten Versuche, um sowohl durch Einwirkung von Di- und Trinitrokohlenwasserstoffen als auch von Di- und Trinitrophenol auf Resorcin und andere Phenole Farbstoffe zu erhalten, dass nur Mononitroprodukte dieselben geben. Es liefert dieses Resultat einen weiteren Beweis für die oben ausgesprochene Ansicht, dass diese Farbstoffe nicht, wie Weselsky annimmt, nach Art der Phtaleine entstehen, sondern dass, wie schon früher Liebermann³⁾ erwähnte, der Grund ihrer Entstehung in der Nitroso- resp. Nitrogruppe zu suchen ist, deren Sauerstoff mit dem Wasserstoff der Hydroxyle als Wasser austritt.

Dass in der violetten Lösung, welche beim Erhitzen von Resorcin mit Nitrobenzol oder mit Liebermann's Reactif und Schwefelsäure entsteht, sich eine Sulfonsäure des Azoresorufins befindet, geht daraus hervor, dass reine Resorcindisulfonsäure, nach Piccard und Hum-

1) Ann. Chem. Pharm. 162, pag. 273—292.

2) Diese Berichte X, 1469.

3) Diese Berichte IX, 1479.

bert ¹⁾ dargestellt, beim Erhitzen mit Nitrobenzol sich ebenso verhält wie Resorcin.

Sodann muss noch angeführt werden, dass die reinen, nach Barth und Weidel dargestellten Resorcinäther beim Erhitzen mit Nitrobenzol und Schwefelsäure kein Azoresorufin geben.

Einwirkung von Chloracetyl auf Azoresorcin.

Durch Einwirken von Chloracetyl auf Azoresorcin erhielt Weselsky eine in Form gelber, dem Chloranil ähnlicher Blättchen krystallisierende Substanz, welcher er die complicirte Formel $C_{48}H_{30}N_4Cl_8O_{15}$ zuschrieb. Er betrachtet diese Verbindung als ein sechsfach acetyliertes Azoresorufin, von dem jedes der vier Stickstoffatome noch mit zwei Chloratomen verbunden ist. Wir haben diesen Körper ebenfalls erhalten, jedoch constatirt, dass er ein Derivat des Azoresorcins ist, und sich neben ihm gleichzeitig ein von Weselsky nicht beschriebener Abkömmling des Azoresorufins bildet.

Azoresorcin wurde mit Chloracetyl im zugeschmolzenen Rohre eine Stunde lang auf 100^0 erhitzt. Nach dem Erkalten bildet der Röhreninhalt eine braune, mehr oder weniger dickliche Flüssigkeit, welche mit gelben, glänzenden Krystallblättchen durchsetzt ist. Oeffnet man die Röhre, so entweicht unter Druck Salzsäure. Um die Krystalle von der Flüssigkeit zu trennen, wurde das Gemenge auf ein Filter gebracht und mehrere Male mit Chloracetyl ausgewaschen; die zurückbleibenden Krystalle wurden zwischen Filtrirpapier getrocknet, darauf so lange mit Alkohol gewaschen, als derselbe noch gefärbt abließ, und durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Die Substanz hinterbleibt in Form kleiner, goldgelber, glänzender Blättchen, die, wie fast alle Derivate des Azoresorcins sich in Schwefelsäure und Alkalien und mit blauer, beim Erhitzen violett werdenden Farbe auflöst.

Analysen der bei 100^0 getrockneten Verbindung:

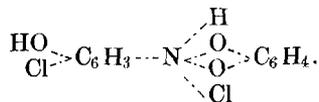
- 1) 0.2078 g Substanz gaben 0.3805 g Kohlensäure u. 0.0640 g Wasser
- 2) 0.1729 g » » 0.3176 g » » 0.058 » »
- 3) 0.1586 g » » 0.2897 g » » 0.051 » »
- 4) 0.1689 g » » 0.16752 g Chlorsilber
- 5) 0.2156 g » » 0.21665 g »

Die Zahlen führen zu der Formel $C_{12}H_9Cl_2NO_3$:

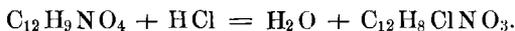
	Berechnet	Gefunden				
	für $C_{12}H_9Cl_2NO_3$	I.	II.	III.	IV.	V.
C	50.34	49.93	50.09	49.81	—	— pCt.
H	3.14	3.42	3.72	3.57	—	— »
Cl	24.82	—	—	—	24.53	24.84 »

¹⁾ Diese Berichte IX, 1479.

Es folgt daraus, dass die Verbindung kein Acetylderivat ist; sie muss als Chlorhydrat des Körpers $C_{12}H_8ClNO_3$ aufgefasst werden und demnach folgender Constitution entsprechen:



Es verhält sich diese Verbindung zum Azoresorcin wie die nachstehende zum Azoresorufin und wird durch Einwirkung von Salzsäure auf Azoresorcin so entstanden sein, dass ein Hydroxyl mit dem Wasserstoff der Salzsäure als Wasser austritt und durch Chlor ersetzt wird, während ein zweites Molekül Salzsäure des Chlorhydrat bildet:



Dass sowohl Azoresorcin als auch Azoresorufin und ihre Derivate sich nicht nur mit Basen, sondern auch mit Säuren zu Salzen verbinden können, wird an mehreren Beispielen gezeigt werden. Es geht daraus hervor, dass in diesen Verbindungen der Stickstoff nicht, wie Weselsky es annimmt, fünfwerthig sondern dreiwertig gesättigt ist. Wir werden mehrere Derivate kennen lernen, wo auf je ein Stickstoffatom ein Molekül Halogenwasserstoffsäure, nie aber mehr der letzteren kommt. Aus diesen Salzen fällt Silbernitrat in salpetersaurer Lösung bereits bei gewöhnlicher Temperatur Halogensilber; auf eine quantitative Bestimmung in dieser Richtung musste verzichtet werden, da die verschiedenen Reagentien, besonders Salpetersäure, schon bei gelindem Erwärmen tiefergehende Zersetzungen herbeiführen, und einen Theil der in das Benzol eingetretenen Halogene mit in den Niederschlag bringen. Dieses vorausgeschickt, werden wir später bei den betreffenden Halogenwasserstoffsalzen nicht mehr darauf zurückkommen, und wenden uns wieder zu den Einwirkungsprodukten des Chloracetyls auf Azoresorcin.

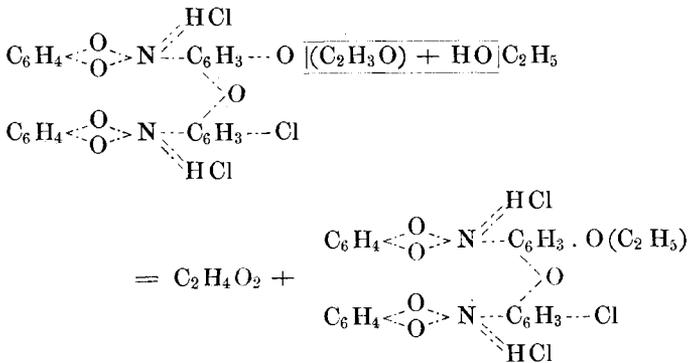
Die von obigen gelben Krystallen getrennte braune Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade verdampft, und der Rückstand zum Vertreiben vorhandener Essigsäure wiederholt mit Alkohol benetzt. Es hinterblieb eine harzige, in Aether fast völlig lösliche Masse, die nach dem Filtriren und Abdestilliren des Aethers als amorphe, grünlich glänzende Substanz zurückblieb. Dieselbe ist ein Derivat des Azoresorufins und löst sich, wie die meisten derselben, in Alkalien zu einer rothen, herrlich zinnberroth fluorescirenden Flüssigkeit.

Betrachten wir die analytischen Ergebnisse, so kommen wir zu der empirischen Formel $C_{26}H_{21}N_2Cl_3O_6$, die sich weiter in folgender Weise auflöst: $C_{24}H_{14}(C_2H_5)ClN_2O_6 + 2HCl$.

- 1) 0.1962 g Substanz gaben 0.4030 g Kohlensäure u. 0.0790 g Wasser
- 2) 0.2346 g » » 0.4808 g » » 0.0927 g »
- 3) 0.2286 g » in Salmiak verwandelt, erforderten 7.8 ccm $\frac{1}{10}$ Silbernitrat
- 4) 0.2472 g Substanz gaben 0.18372 g Chlorsilber
- 5) 0.3621 g » » 0.26742 g »
- 6) 0.2730 g » » 0.20302 g »

für $C_{26}H_{21}Cl_3N_2O_6$	Berechnet	Gefunden						
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	55.36	56.01	55.89	—	—	—	—	pCt.
H	3.72	4.47	4.39	—	—	—	—	»
N	4.95	—	—	4.77	—	—	—	»
Cl	18.89	—	—	—	18.38	18.26	18.38	»

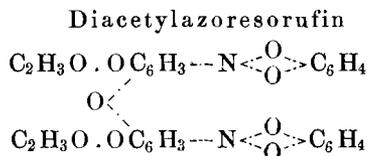
In diesem Falle wird unter dem Einflusse der Salzsäure das Azoresorcin zunächst durch Wasserentziehung in Azoresorfin verwandelt; eines seiner Hydroxyle wird, wie vorhergehend, durch Chlor ersetzt, in einem zweiten der Wasserstoff durch Acetyl vertreten, und das so entstandene Chlor- und Acetylderivat später beim Behandeln mit Alkohol theilweise durch denselben zersetzt; zwei Moleküle Salzsäure bilden ein Chlorhydrat.



Angesichts dieser Resultate, musste natürlich darauf verzichtet werden mittelst Chloracetyl die Anzahl der vorhandenen Hydroxyle zu bestimmen, und erwähnen wir noch, dass mit Chlorbenzoyl ausgeführte Versuche ebenfalls keine befriedigenden Aufschlüsse gaben: wir erhielten eine harzartige Masse, aus der keinerlei definirbare Verbindung abgeschieden werden konnte.

Auch das Bemühen durch Erhitzen von Azoresorcin mit Essigsäureanhydrid zum Ziele zu gelangen, blieb fruchtlos, erst als wir

diesem Gemisch wasserfreies Natriumacetat hinzugefügt, gewannen wir das



1 Theil Azoresorcin, 3 Theile Essigsäureanhydrid und 2 Theile völlig entwässertes Natriumacetat wurden eine Stunde lang auf 135° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich ein ganz schwacher Druck; der Inhalt desselben wurde so lange mit Wasser ausgewaschen, bis dasselbe nicht mehr gefärbt ablief. Es hinterblieb eine gelbbraune, amorphe, in Wasser unlösliche Masse, die schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigsäure ist; aus keinem der Lösungsmittel konnte sie jedoch krystallisirt erhalten werden. Die Analyse zeigte, dass die Substanz ein Diacetylazoresorufin ist, ein abermaliger Beweis für die von uns angeführte Constitutionsformel desselben. Auch hier ist das Azoresorcin durch Wasserentziehung zunächst in Azoresorufin umgewandelt.

1) 0.1053 g Substanz gaben 0.2454 Kohlensäure und 0.0427 g Wasser.

2) 0.3597 g Substanz in Salmiak verwandelt, erforderten 13.6 ccm $\frac{1}{10}$ Silbernitrat.

	Berechnet		Gefunden	
	für $\text{C}_{24}\text{H}_{14}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{N}_2\text{O}_7$		I.	II.
C	63.63	63.55	—	pCt.
H	3.78	4.5	—	»
N	5.30	—	5.29	»

Beim Verdampfen auf dem Wasserbade mit Salzsäure hinterbleibt eine antharidengrüne Masse, die wohl das Chlorhydrat ist. Beim Erwärmen mit Alkalien wird Azoresorufin gebildet.

Azoresorufylchlorhydrat, $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{HCl}$.

Lässt man concentrirte Salzsäure in einer zugeschmolzenen Röhre bei 100° auf Azoresorcin einwirken, so soll, nach Weselsky ¹⁾, ebenfalls Azoresorufin entstehen. Es war angezeigt auch das auf diese Weise entstandene Azoresorufin in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 162, 278.

Azoresorcin wurde mit rauchender Salzsäure eine Stunde lang im Druckrohr auf 100° erhitzt. Es hatte sich eine blauviolette, krystallinische Substanz, die theilweise mit derselben Farbe in der überschüssigen Salzsäure gelöst war, gebildet, ohne dass im Rohre Druck entstand. Nach dem Eingiessen des Inhaltes in Wasser bildete sich ein rother Niederschlag; er wurde ausgewaschen, getrocknet und mit Aether extrahirt. Derselbe löste den grössten Theil des Einwirkungsproduktes, einen in Alkalien mit brauner Fluorescenz löslichen Körper zurücklassend. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleiben rothe, metallglänzende Blättchen, welche mit Alkalien die Fluorescenz des Azoresorufins geben, wie aber schon die Löslichkeit in Aether und ein beträchtlicher Chlorgehalt zeigen, eine andere Verbindung sind.

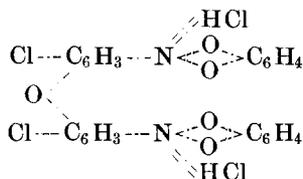
Nach den Analysen der bei 100° getrockneten Substanz, berechnet sich die Formel:



- 1) 0.1696 g Substanz gaben 0.3203 g Kohlensäure u. 0.0590 g Wasser
- 2) 0.1466 g » » 0.2755 g » » 0.0511 g »
- 3) 0.1013 g » » 0.10542 g Chlorsilber
- 4) 0.1465 g » » 0.10882 g »
- 4) 0.1045 g » in Salmiak verwandelt, erforderten 4.9 ccm $\frac{1}{10}$ Silbernitrat.

	Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_5$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	51.98	51.51	51.25	—	—	— pCt.
H	2.88	3.86	3.86	—	—	— »
N	5.05	—	—	—	—	4.68 »
Cl	25.63	—	—	25.81	25.76	— »

Die hieraus sich ableitende Constitutionsformel



findet folgendermaassen ihre Erklärung:



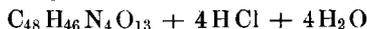
d. h. das Azoresorcin wird abermals zunächst in Azoresorufin verwandelt; 2 Moleküle Salzsäure bilden alsdann mit den beiden Hydroxylen Wasser und ersetzen dieselben durch Chlor, so dass die Verbindung $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$ entsteht, welche zum Azoresorufin in derselben

Beziehung steht, wie die Chlorüre der Alkohol- und Säureradikale zu den Alkoholen und Säuren, was die Bezeichnung Azoresorufyl rechtfertigt; endlich bilden 2 weitere Moleküle Salzsäure das Chlorhydrat.

Chlorhydrate des Hydroazoresorufinäthers.

Azoresorcin und Azoresorufin geben mit nasirendem Wasserstoff sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung dieselben Reduktionsprodukte; wir sind daher, der Einfachheit wegen, zur Gewinnung der nachstehenden Verbindungen vom Azoresorcin ausgegangen.

Erwärmt man Azoresorcin mit Zinn und concentrirter Salzsäure, so entsteht zuerst eine rothe, dann blaue und schliesslich grüne Lösung, aus welcher nach dem Erkalten farblose, perlmutterglänzende Blättchen auskrystallisiren. Dieselben wurden auf einem Saugfilter mit Salzsäure gewaschen und im luftleeren Raume bis zum constanten Gewicht, bei gewöhnlicher Temperatur, getrocknet, hatten aber alsdann eine etwas grünliche Färbung angenommen. Die Verbindung ist in concentrirter Salzsäure schwer löslich, löst sich jedoch in verdünnter Salzsäure, Wasser und Alkohol mit grüner Farbe. Es ist jedenfalls derselbe Körper, den Weselsky als salzsaures Hydrodiazoresorufin, $C_{36}H_{18}N_4O_9 \cdot H_{12} + 3HCl$, beschrieben hat, dem aber, wie aus unseren Analysen sowie denjenigen seiner Zersetzungsprodukte hervorgeht, eine andere Zusammensetzung zukommt. Wie Weselsky beobachtete, nimmt die Substanz beim Liegen an der Luft die Farbe und den Kupferglanz des sublimirten Indigos an und wird durch oxydirende Mittel schnell in Azoresorufin verwandelt. Die Umwandlung in den indigoähnlichen Körper ist aber nicht einzig, wie Weselsky es annimmt, einem Verlust an Salzsäure, sondern gleichzeitig einem Verlust an Krystallwasser, dessen die Verbindung 4 Moleküle enthält, zuzuschreiben. Versuche, das Krystallwasser direkt zu bestimmen, scheiterten, da bei 100° , selbst im Wasserstoffstrome, völlige Zersetzung eintritt; seine Anwesenheit ergibt sich aus den Zersetzungsprodukten und der Elementaranalyse, die zu der Formel



führte.

1) 0.2919 g Substanz gaben 0.5540 g Kohlensäure und 0.1445 g Wasser.

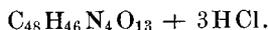
2) 0.3576 g Substanz gaben 0.19202 g Chlorsilber.

3) 0.2866 g Substanz gaben 0.15392 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{48}H_{46}N_4O_{13} \cdot 4HCl + 4H_2O$	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	52.17	51.75	—	—	
H	5.28	5.49	—	—	»
Cl	12.86	—	13.28	13.28	»

Wird diese Substanz schnell auf dem Wasserbade getrocknet, so bildet sie erst ein hellgrünes, dann blaues Pulver, das sich in warmem Alkohol und Aceton, die mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert sind, zu einer indigoblauen Flüssigkeit auflöst, aus der nach dem Erkalten mehrere Millimeter lange, prächtige Krystalle anschiessen, die in ihrem Aeussern ganz dem Kaliumpermanganat gleichen. Einmal gebildet, lösen sich die Krystalle nur schwierig wieder in Alkohol auf; sie unterscheiden sich von der vorhergehenden Verbindung durch einen Mindergehalt an Salzsäure und Mangel an Krystallwasser. Wir haben bei verschiedenen Bereitungsweisen, das eine Mal aus Alkohol, das andere Mal aus Aceton krystallisiren lassend, zwei Salze verschiedenen Salzsäuregehaltes, aber von gleichem Aeusseren erhalten.

a) Die aus alkoholischer Lösung gewonnenen und über Schwefelsäure getrockneten Krystalle entsprachen der Formel:



1) 0.1749 g Substanz gaben 0.3795 g Kohlensäure und 0.0822 g Wasser.

2) 0.1888 g Substanz gaben 0.08152 g Chlorsilber.

	Berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_{13} + 3\text{HCl}$	Gefunden		
		I.	II.	
C	57.86	57.70	—	pCt.
H	4.92	5.09	—	»
Cl	10.69	—	10.67	»

b) Die aus Aceton gewonnenen und über Schwefelsäure getrockneten Krystalle entsprachen der Zusammensetzung:



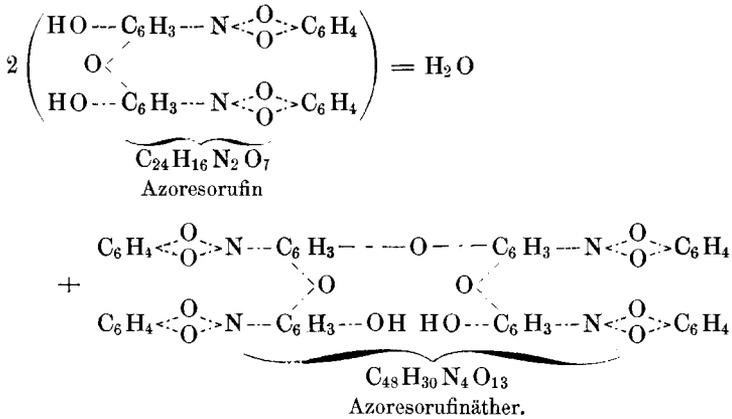
1) 0.1472 g Substanz gaben 0.3400 g Kohlensäure und 0.0695 g Wasser.

2) 0.2127 g Substanz gaben 0.03232 g Chlorsilber.

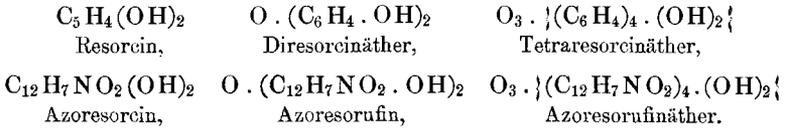
	Berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_{13} + \text{HCl}$	Gefunden		
		I.	II.	
C	62.43	62.99	—	pCt.
H	5.09	5.24	—	»
Cl	3.84	—	3.75	»

In diese scheinbar complicirten Formeln lässt sich dennoch leicht ein Einblick gewinnen und die Entstehung der beschriebenen Verbindungen in ungezwungener Weise sich erklären: Wie durch den Austritt der Elemente eines Moleküles Wasser aus 2 Molekülen Azoresorcin unter dem Einflusse der concentrirten Schwefelsäure Azoresorufin entsteht, so wiederholt sich derselbe Process zwischen 2 Molekülen des letzteren, denen das Zinnchlorür in concentrirter Salzsäurelösung, abermals 1 Molekül Wasser entzieht und so einen Azoresorufinäther

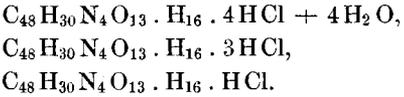
$C_{48}H_{30}N_4O_{13}$ bildet, welchen wir als Muttersubstanz obiger Verbindungen zu betrachten haben:



Zahlreiche Analogien sowohl organischer als auch unorganischer Verbindungen liegen vor; als die hier am passendsten zu erwähnende erinnern wir an die Resorcinäther von Barth und Weidel, die zu einander genau in demselben Verhältnisse stehen wie die Derivate des Azoresorcins:



1 Molekül Azoresorufinäther fixirt alsdann 16 Atome Wasserstoff, wahrscheinlich in der Art, dass je ein Benzolrest 2 Atome Wasserstoff bindet: es entsteht der Hydroazoresorufinäther von der Zusammensetzung $C_{48}H_{46}N_4O_{13} = C_{48}H_{30}N_4O_{13} \cdot H_{16}$, dessen vier dreierthig gesättigte Stickstoffatome sich mit Salzsäure zu dem zuerst anschliessenden Tetrachlorhydrat verbinden, welches, der Luft ausgesetzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur sein Krystallwasser und theilweise seine Salzsäure verliert. Die analysirten Salze entsprechen daher, wenn wir in den Formeln den Azoresorufinäther zu Grunde legen, den Zusammensetzungen:



Hydratisirende Agentien, wie z. B. verdünnte Alkalien, verwandeln den Hydroazoresorufinäther, beim Stehen an der Luft, zuerst in Azoresorufin, dann in Azoresorcin.

Tetrahydroazoresorufin, $C_{24}H_{16}N_2O_7 \cdot H_4$.

Eine weniger eingreifende Reaktion vollzieht sich, wenn man den aus einem Gemisch von Zink und Salzsäure sich entwickelnden Wasserstoff auf Azoresorcin einwirken lässt. — Wird Azoresorcin mit Zink und concentrirter Salzsäure erwärmt, so entsteht erst eine violette, dann blau werdende Lösung, aus der nach dem Filtriren und Erkalten dunkelblaue Krystalle von lebhaftem Kupferglanz anschiessen; dieselben werden durch Umkrystallisiren aus mit Salzsäure angesäuertem Alkohol gereinigt. Beim Erhitzen auf 100^0 verwandeln sie sich in Azoresorufin. Werden sie mit Zinn und Salzsäure erwärmt, so geben sie die farblosen, glänzenden Krystalle des Hydroazoresorufintetrachlorhydrats. Die Substanz ist als Dichlorhydrat eines Tetrahydroazoresorufins, $C_{24}H_{20}N_2O_7 \cdot 2HCl$, aufzufassen.

1) 0.2566 g Substanz gaben 0.5241 g Kohlensäure und 0.1102 g Wasser.

2) 0.1273 g Substanz gaben 0.06922 g Chlorsilber.

	Berechnet		Gefunden		pCt.
	für $C_{24}H_{20}N_2O_7 \cdot 2HCl$		I.	II.	
C	55.27		55.70	—	
H	4.22		4.77	—	»
Cl	13.62		—	13.45	»

Unter diesen Verhältnissen fixirt 1 Molekül Azoresorufin demnach nur 4 Atome Wasserstoff und nicht wie mit Zinn und Salzsäure deren 8. — Das Tetrahydroazoresorufin bildet sich auch, wenn man in eine ammoniakalische Lösung von Azoresorufin Schwefelwasserstoff einleitet, von einem sich ausscheidenden braunen Niederschlag abfiltrirt und mit Salzsäure übersättigt; es entsteht eine grüne Lösung, aus welcher die Krystalle des Dichlorhydrates anschiessen.

Am energischsten scheint Natriumamalgam auf Azoresorcin und Azoresorufin zu wirken; wir haben aber, wegen der ausserordentlichen Unbeständigkeit der hier entstehenden Leukoverbindungen dieselben noch nicht fassen können. Versetzt man eine alkalische Lösung von Azoresorcin oder Azoresorufin mit Natriumamalgam, so wird die Flüssigkeit bald farblos, sobald sie aber mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommt, färbt sie sich violett, schneller noch als wie Indigoweiss sich an der Luft färbt. Man kann den Farbwechsel, was Schnelligkeit anbetrifft, mit demjenigen zwischen Stickoxyd und Sauerstoff vergleichen.

Dibromazoresorcinbromhydrat, $C_{12}H_7Br_2NO_4 \cdot HBr$.

Azoresorcin wird in Natronlauge gelöst und, ohne zu erwärmen, so lange Brom hinzugefügt, bis die Flüssigkeit danach riecht und sich ein brauner Niederschlag bildet; derselbe wird auf einem Filter ge-

sammelt, mit Wasser ausgewaschen und der Rückstand in heissem Alkohol gelöst. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird der Rückstand nochmals mit Wasser gewaschen, darauf wieder in Alkohol gelöst, nach dessen Verjagen das Bromderivat als cantharidengrüne, glänzende Masse zurückbleibt, die sich in Alkohol zu einer königsblauen, braunroth fluorescirenden Flüssigkeit löst. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Verbindung in der Kälte mit violetter Farbe auf, beim Erhitzen wird sie blau und giesst man dann in Wasser, so scheidet sich ein Bromderivat des Azoresorufins aus. Auch hier liegt ein Bromhydrat vor, da Silbernitrat schon in der Kälte Bromsilber ausfällt.

Die Analysen der bei 100⁰ getrockneten Substanz haben nicht sehr befriedigende Zahlen ergeben, es lässt sich aber kaum eine andere Formel als die eines Dibrombromhydrates, $C_{12}H_7Br_2NO_4 \cdot HBr$, berechnen.

1) 0.2356 g Substanz gaben 0.2539 g Kohlensäure und 0.0531 g Wasser.

2) 0.1780 g Substanz gaben 0.1929 g Kohlensäure und 0.0467 g Wasser.

3) 0.2475 g Substanz in Salmiak verwandelt, erforderten 5.5 ccm $\frac{1}{10}$ Silbernitrat.

4) 0.1902 g Substanz in Salmiak verwandelt, erforderten 4.2 ccm $\frac{1}{10}$ Silbernitrat.

5) 0.1104 g Substanz gaben 0.13722 g Bromsilber.

6) 0.2542 g Substanz gaben 0.31922 g Bromsilber.

Berechnet für $C_{12}H_7Br_2NO_4 \cdot HBr$	Gefunden						pCt.
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	30.63	29.39	29.55	—	—	—	—
H	1.70	2.5	2.9	—	—	—	—
N	2.98	—	—	3.11	3.09	—	—
Br	51.06	—	—	—	—	52.80	53.4

Hexabromazoresorufinbromhydrat¹⁾, $C_{24}H_{10}Br_6N_2O_7 \cdot HBr$.

Wird in gleicher Weise wie das vorhergehende Derivat gewonnen: Man versetzt eine alkalische Lösung von Azoresorufin so lange mit Brom, bis die Flüssigkeit danach riecht und sich ein brauner Niederschlag bildet; hier thut man gut, etwas zu erwärmen. Reinigung wie beim Vorhergehenden. Das Produkt bildet eine rothe, amorphe Masse, die sich in Alkohol zu einer violetten, prachtvoll blutroth fluorescirenden Flüssigkeit löst. Bei 100⁰ scheint es sich theilweise zu zersetzen.

¹⁾ Es wird dieses dasselbe Produkt sein, von welchem die B. Anilin- und Sodafabrik im Jahre 1882 auf der Bayr. Landesausstellung in Nürnberg, sowie Bindschedler & Busch im Jahre 1883 in Zürich auf der Schweizer Landesausstellung Lösungen mit der Bezeichnung Bromdiazoresorufin ausstellten.

Die Analysen führen zu einem Hexabromazoresorufin-Bromhydrat:
 $C_{24}H_{10}Br_6N_2O_8 \cdot HBr$.

1) 0.3844 g Substanz gaben 0.4066 g Kohlensäure und 0.0707 g Wasser.

2) 0.3261 g Substanz gaben 0.0525 g Wasser.

3) 0.3238 g Substanz in Salmiak verwandelt, erforderten 6.7 ccm $\frac{1}{10}$ Silbernitrat.

4) 0.2200 g Substanz in Salmiak verwandelt, erforderten 4.4 ccm Silbernitrat.

5) 0.3377 g Substanz gaben 0.43692 g Bromsilber.

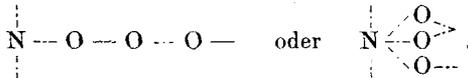
6) 0.1635 g » » 0.21324 g »

Berechnet für $C_{24}H_{10}Br_6N_2O_7 \cdot HBr$	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C 28.82	28.86	—	—	—	—	— pCt.
H 1.1	2.04	1.79	—	—	—	»
N 2.8	—	—	2.89	2.8	—	»
Br 56.05	—	—	—	—	55.05	55.49 »

Trinitroazoresorcin, $C_{12}H_6(NO_2)_3NO_4$.

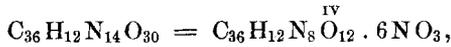
Azoresorcin und Azoresorufin zeichnen sich, nach Weselsky, noch besonders dadurch aus, dass sie beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure leicht in Tetraazoverbindungen übergehen. Auch diese Beobachtung haben wir nicht bestätigen können. Salpetersäure greift die eine wie die andere Substanz so energisch an, dass es eines glücklichen Wurfes bedarf um nicht als Reaktionsprodukt Oxalsäure oder Styphninsäure zu bekommen. Viel Zeit und viel Material hat es uns gekostet, bis wir die von Weselsky beschriebenen Verbindungen erhielten und alsdann nachweisen konnten, dass nicht Tetraazoverbindungen, sondern Nitroderivate die Einwirkungsprodukte von Salpetersäure auf Azoresorcin und Azoresorufin sind.

Ehe wir zur Beschreibung dieser Nitroderivate übergehen, sehen wir uns veranlasst mit wenigen Worten etwas näher auf die von Weselsky als Tetraazoverbindungen geschilderten Körper einzugehen. Um eine Constitutionsformel derselben geben zu können, war Weselsky gezwungen sie als Nitate der Tetraazoverbindungen aufzufassen, und in diesen Nitraten nicht Salpetersäure, in welcher der Wasserstoff durch ein anderes Radikal vertreten ist, anzunehmen, sondern sechs dreiwertige Gruppen $\overset{III}{NO_3}$, von der Constitution¹⁾:



1) Ann. Chem. Pharm. 162, 282.

Derartige Annahmen sind nicht haltbar und in der That, was Weselsky als salpetersaures Tetraazoresorcin,



beschreibt, müssen wir als Trinitroazoresorcin, $\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{NO}_2)_3\text{NO}_4$, ansprechen, sowie sein salpetersaures Tetraazoresorufin, $\text{C}_{36}\text{H}_6\text{N}_{14}\text{O}_{27} + 11\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{36}\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_9 + 6\text{NO}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$, als Hexanitroazoresorufin, $\text{C}_{24}\text{H}_{10}(\text{NO}_2)_6\text{N}_2\text{O}_7$.

Wir arbeiteten folgendermaassen: In einem geräumigen Kolben erwärmt man vorsichtig, auf einer kleinen Flamme, 4 g reines Azoresorcin mit 40 g Salpersäure von 1.37 spec. Gewicht. Sobald eine lebhaftere Entwicklung von Untersalpetersäure eintritt, wird von der Flamme entfernt, und das Gemisch so lange sich selbst überlassen, bis ein Tropfen der dunkelcarmoisinrothen Flüssigkeit mit Ammoniak eine braune Färbung hervorruft (blaue oder violette Färbung würde noch unzersetztes Azoresorcin anzeigen). Dann wird durch vorher mit Salpetersäure gut gewaschene Glaswolle filtrirt und das Filtrat in Eiswasser gestellt; es scheiden sich kleine cantharidengrüne, prachtvoll glänzende Krystalle aus, die nach dem Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure über Schwefelsäure getrocknet werden. Die Mutterlauge hält noch ziemlich viel Substanz in Lösung, aus der man sie theilweise durch Wasserzusatz fällen kann. Arbeitet man mit reinem Material, trägt man Sorge, dass alles Resorcin nitriert ist, ohne indessen eine tiefgehende Reaction herbeiführen, und wird mit Vorsicht filtrirt, so ist ein Umkrystallisiren aus Salpetersäure, wie Weselsky es empfiehlt, nicht nöthig; man vermeidet auf diese Weise beträchtlichen Substanzverlust.

Die Analyse führt zweifellos zu einem Trinitroazoresorcin:



Die bei 100° getrocknete Substanz gab:

1) 0.1814 g Substanz gaben 0.2604 g Kohlensäure und 0.0383 g Wasser.

2) 0.1796 g Substanz gaben 25.7 ccm Stickstoff bei 18° und 724 mm Druck.

$\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{NO}_2)_3\text{NO}_4$ verlangt	Gefunden
C 39.34	39.15 pCt.
H 1.36	2.3 »
N 15.3	15.7 »

Das Trinitroazoresorcin löst sich in Wasser, Aether und besonders in Alkohol mit schön indigblauer Farbe; Alkalien rufen eine braune Färbung und Zersetzung der Lösung hervor. Auch die alkoholische Lösung zersetzt sich allmählich in der Kälte, schnell in der Wärme. Auf Platinblech erhitzt, verpufft es.

