

438. Heinrich Brunner und Charles Kraemer: Ueber Amidophenolsulfonsäuren und ihre Beziehungen zu den Liebermann'schen Farbstoffen.

(Eingegangen am 13. August.)

I. Bildung von *p*-Amidophenolsulfonsäure und Azoresorufin.

Wird Nitrobenzol mit Resorcin und concentrirter Schwefelsäure auf 160—170° erwärmt, so bildet sich, wie in vorhergehender Mittheilung ausgeführt wurde, Azoresorufin; wird dasselbe aus dem durch Lösen in Alkohol gereinigten Natronsalz nach oben angegebener Weise abgeschieden, so fallen gleichzeitig mit ihm weisse, atlasglänzende Nadeln aus. Um dieselben vom Farbstoff zu trennen, wird der Gesamtniederschlag durch Erwärmen in Ammoniak gelöst und noch heiss mit Salzsäure ausgefällt; es scheidet sich das Azoresorufin fast völlig ab und aus dem Filtrat krystallisiren nach dem Erkalten abermals die weissen, glänzenden Nadeln aus, die nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Verhalten und Analysen der bei 100° getrockneten Substanz liessen sie als Paraamidophenolsulfonsäure erkennen:

1) 0.2354 g Substanz gaben 0.3330 g Kohlensäure und 0.1040 g Wasser.

2) 0.2401 g Substanz gaben 0.3351 g Kohlensäure und 0.0985 g Wasser.

3) 0.2365 g Substanz, in Salmiak verwandelt, erforderten 12.1 ccm $\frac{1}{10}$ Silbernitrat.

4) 0.1278 g Substanz gaben 8.9 ccm Stickstoff bei 17.5° und 717.4 mm Druck.

5) 0.2893 g Substanz gaben 0.35039 g Baryumsulfat.

6) 0.1845 g Substanz gaben 0.22659 g Baryumsulfat.

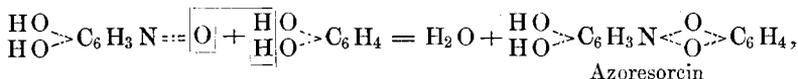
	Berechnet für $C_6H_3(OH)NN_2 \cdot SO_2OH$	Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	38.09	38.58	38.06	—	—	—	pCt.
H	3.7	4.9	4.5	—	—	—	»
N	7.4	—	—	7.16	7.59	—	»
S	16.93	—	—	—	—	16.63	16.86 »

In Wasser und Alkohol lösen sich die Krystalle in der Kälte schwer, leichter beim Erhitzen auf. Ihre Lösung reducirt in der Kälte ammoniakalische Silbernitratlösung, färbt sich mit Eisenchlorid violett und wird nicht durch Bleiacetat gefällt. Der Luft ausgesetzt bräunen sich die Krystalle. Zur weiteren Bestätigung haben wir die Säure mit der nach Post¹⁾ aus Paraamidophenol dargestellten Sulfonsäure ver-

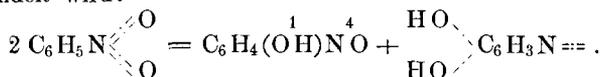
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 49.

glichen und in jeder Beziehung völlige Uebereinstimmung mit der aus Nitrobenzol gewonnenen Säure gefunden.

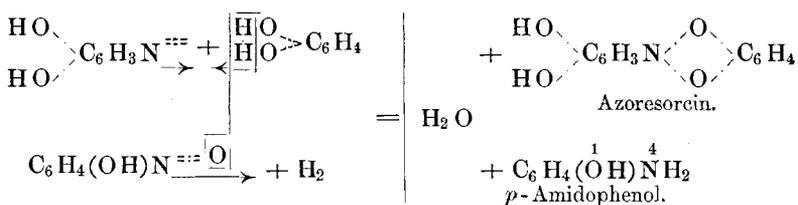
Wie entstehen nun in diesem Falle die *p*-Amidophenolsulfonsäure und das Azoresorufin? Nitrobenzol allein mit concentrirter und auch mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, giebt die *p*-Amidophenolsulfonsäure nicht; es ist daher unzweifelhaft, dass ihre Bildung mit derjenigen des Azoresorufins in engem Zusammenhange steht, wie es aus folgender Betrachtungsweise erhellen könnte. Soweit unsere Untersuchungen es zeigten, entstehen die Liebermann'schen Farbstoffe aus Nitrosophenolen in der Weise, dass der Sauerstoff einer Nitrosogruppe mit zwei Hydroxylwasserstoffatomen eines mehrwerthigen, oder zweier ein- oder mehrwerthigen Phenolmoleküle als Wasser austritt, sodass diese Farbstoffe die Gruppen $C_6 \cdots N \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \diagup \\ O \end{smallmatrix} \right\rangle C_6$ oder $C_6 \cdots N \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \diagup \\ O \end{smallmatrix} \right\rangle C_6$ enthalten. Da nun Azoresorcin aus Nitrosoresorcin und Resorcin entsteht,



so muss zwischen Nitrobenzol und Resorcin beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure der Process in dem Sinne verlaufen, dass durch Atomwanderung das Nitrobenzol zunächst einestheils in *p*-Nitrosophenol, andertheils in das zweiwerthige Radikal $\begin{array}{c} \text{HO} \diagup \\ \text{HO} \diagdown \end{array} > C_6 H_3 N \equiv$ umgewandelt wird:



Es entwickelt sich bei der Reaction stets schweflige Säure, welche Veranlassung zur Entstehung von nascirendem Wasserstoff giebt. Der Sauerstoff der Nitrosogruppe bildet mit zwei Hydroxylwasserstoffatomen eines Moleküls Resorcin Wasser, die entstandene Atomgruppe $C_6 H_4 \begin{array}{c} 1 \\ \text{(OH)} \\ 4 \end{array} N \equiv$ verbindet sich mit einem Molekül Wasserstoff zu *p*-Amidophenol, während das zweiwerthige Radikal $\begin{array}{c} \text{HO} \diagup \\ \text{HO} \diagdown \end{array} > C_6 H_3 N \equiv$ im Ausscheidungsmomente mit dem Rest $\begin{array}{c} \text{---} O \\ \diagdown \diagup \\ \text{---} O \end{array} > C_6 H_4$ des Resorcins zu Azoresorcin zusammentritt:



Selbstverständlich bildet dann die Schwefelsäure mit dem *p*-Amidophenol die Sulfonsäure und verwandelt das Azoresorcin durch Wasserentziehung in Azoresorufin.

Um einen weiteren Einblick in die Natur dieser Phenolfarbstoffe zu gewinnen, liessen wir, wie es noch an anderen Orten angeführt werden wird, Homologe des Nitrobenzols und die drei isomeren Nitrophenole auf Resorcin und concentrirte Schwefelsäure einwirken. Es entstand nun bei Einwirkung von *p*-Nitrotoluol auf Resorcin nicht, wie man hätte vermuthen können, Amidokresolsulfonsäure, sondern ein Dimethyläther des Azoresorufins und ebenfalls Paraamidophenolsulfonsäure, eine Reaction, welche obige Erklärung wesentlich unterstützt. Wir können uns nicht verhehlen, dass die Umwandlung der am Benzolkern haftenden Aethylgruppen in Methoxylgruppen bei der Bildung des Azoresorufindimethyläthers auffallend ist, um so mehr, als bei der Amidophenolsulfonsäure eine Abspaltung des Aethyls erfolgt. Da aber die aus *p*-Nitrotoluol entstehende Paraamidophenolsulfonsäure sowie das Verhalten des Nitrobenzols beweisen, dass ein Sauerstoffatom der Nitrogruppe sich dem Stickstoff gegenüber in die Parastellung begiebt und, wie bei Gelegenheit gezeigt werden wird, die Analysen entschieden ein dimethylirtes Azoresorufin ergeben, so müssen wir an der Bildung eines Dimethyläthers festhalten und diejenige eines isomeren Dimethylazoresorufins ausschliessen. Sodann gaben weder Ortho- noch Meta-, sondern nur Paranitrophenol mit Resorcin einen dem Azoresorufin ähnlichen Farbstoff, und gleichfalls entstand als Nebenprodukt *p*-Amidophenolsulfonsäure. Hydrochinon und Brenzkatechin bilden weder mit Nitrobenzol noch mit salpetriger Säure Farbstoffe, wohl aber geben sie ebenfalls Amidophenolsulfonsäuren, über deren Natur wir später berichten werden.

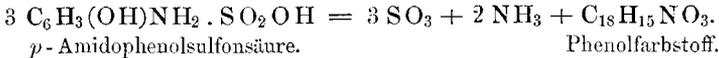
So weit wir es haben verfolgen können, geht ferner aus unseren Untersuchungen hervor, dass nur Mononitroso- nicht aber Dinitroso-phenole Farbstoffe bilden können. Während Mononitrosoresorcin und das von dem Einen von uns zuerst dargestellte Mononitrosoorcin mit Resorcin und Orcin beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure sofort Farbkörper geben, reagiren das nach Fritz¹⁾ bereitete Dinitrosoresorcin und das nach Stenhouse²⁾ gewonnene Dinitrosoorcin mit Resorcin und Orcin nicht unter Farbstoffbildung. Dieses negative Resultat dürfte einen weiteren Beweis für die von uns ausgesprochene Ansicht über die Constitution dieser Phenolfarbstoffe liefern: dass dieselben nämlich die dreiwerthige Atomgruppe $--N::O::$, mit zwei oder drei Benzolkernen in Verbindung enthalten und nicht zwei Atome Stickstoff auf 12 oder 18 Atome Kohlenstoff.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 631.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 188, 353.

2. Paraamidophenolsulfonsäure und Phenolfarbstoff.

Als wir die genannte Säure einer trockenen Destillation unterwarfen (es genügt, sie in einem Probirglase zu erhitzen), machten wir die auffallende Beobachtung, dass sich ein dunkelviolettes Sublimat bildete, das mit Alkalien dieselbe königsblaue Lösung giebt, wie Liebermann's Phenolfarbstoff, $C_{18}H_{15}NO_3$. Die Ausbeute ist so gering, dass wir bislang noch keine Analyse davon machen konnten; die Eigenschaften des Sublimats sind jedoch denjenigen des genannten Farbstoffes so ähnlich, dass kaum ein Zweifel über ihre Identität walten kann und die Reaktion wohl in folgendem Sinne verlaufen wird:



Da der Phenolfarbstoff aus Paranitrosophenol entsteht, so war es von Interesse, die Ortho- und Metaamidophenolsulfonsäuren auf dasselbe Verhalten wie die Parasäure zu prüfen. Wir haben beide Säuren dargestellt und der trockenen Destillation unterworfen, jedoch keine Spur von Farbstoff erhalten können, so dass nur die Parasäure ihn liefert.

3. (α -)Amidoresorcinsulfonsäure und Azoresorcine.

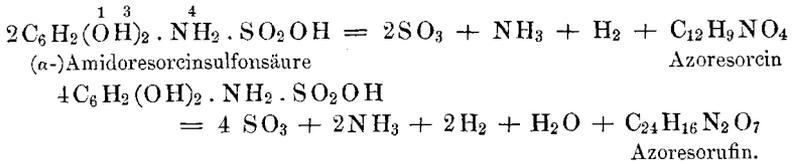
War obige Betrachtung richtig, so musste die entsprechende Amidoresorcinsulfonsäure bei der trockenen Destillation Azoresorcine oder Azoresorufin geben; der Versuch hat die Vermuthung bestätigt. Als Ausgangsmaterial diente das gelbe, nicht flüchtige, bei 115^0 schmelzende Nitroresorcine, dem nach Weselsky und Benedikt¹⁾ die unsymmetrische Constitution 1, 3, 4 zukommt. Wir hatten dasselbe zunächst mit Zinn und Salzsäure in Amidoresorcine übergeführt und bereits durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure die Sulfonsäure dargestellt, als Hazura²⁾ die gleiche Substanz beschrieb; wir müssen aber einen von uns beobachteten Unterschied anführen: nach Hazura krystallisirt die Säure in röthlichen, prismatischen Krystallen, die unsrige jedoch in grünlich schillernden Blättchen. Wir werden festzustellen suchen, ob die beiden Säuren nicht verschieden sind.

Erhitzt man die nach unserer Bereitungsweise gewonnene (α -)Amidoresorcinsulfonsäure im Glasrohr, so entsteht ebenfalls ein dunkelviolettes Sublimat, das je nach dem angewandten Hitzegrad mit Alkalien entweder die für Azoresorcine oder die für Azoresorufin so sehr charakteristische Färbung und Fluorescenz giebt, so dass unzweifelhaft jene Verbindungen aus der (α -)Amidoresorcinsulfonsäure in derselben

¹⁾ Diese Berichte XIV, 531.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2516.

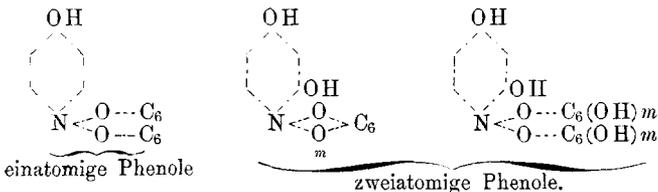
Weise entstehen, wie der Phenolfarbstoff aus *p*-Amidophenolsulfonsäure:



(*v*-)Amidoresorcinsulfonsäure.

Eine Amidoresorcinsulfonsäure, in welcher das Stickstoffatom mit einem der Hydroxyle nicht in der Parastellung sich befindet, musste, nach den gemachten Erfahrungen, bei der trockenen Destillation keinen Farbstoff geben. Auch diese Anschauung hat das Experiment bestätigt. Das rothe, flüchtige Nitroresorcin, dem Weselsky und Benedict die benachbarte Constitution 1, 2, 3 zuschreiben, wurde zuerst amidirt, dann mit rauchender Schwefelsäure erhitzt und in Wasser gegossen. Die Sulfonsäure scheidet sich in Form feiner Nadeln ab, die, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in farblosen Prismen anschliessen. Ihre Lösung reducirt in der Kälte ammoniakalische Silbernitratlösung. Bei der trockenen Destillation bildet sich kein Farbstoff.

Ueberblicken wir die gewonnenen Resultate, so dürfen wir weitere Betrachtungen über die Liebermann'schen Farbstoffe anstellen. Aus den Umständen: 1) dass nur Paranitrophenol, Paraamidophenolsulfonsäure und Paraamidoresorcinsulfonsäure (sowie auch Paranitrotoluol), nicht aber die entsprechenden Ortho- und Metaderivate Farbstoffe geben, 2) dass von den zweiatomigen Phenolen nur Resorcin, nicht aber Hydrochinon und Brenzcatechin die Farbkörper liefern, und 3) aus der von uns beobachteten Thatsache, dass Nitrosoresorcin und Nitrosoorcin beim Erwärmen mit Resorcin oder Orcin (in abwechselnder Weise) und concentrirter Schwefelsäure zinnberroth fluorescirende Körper geben, nicht aber beim Erhitzen mit Hydrochinon und Brenzcatechin, geht hervor: dass in den Liebermann'schen Farbstoffen das Stickstoffatom zu einem Hydroxyl sich in der Parastellung befindet, und dass von den mehratomigen Phenolen nur solche, deren Hydroxyle in der Metastellung sind, dieselben bilden können. Es ergeben sich für die von uns untersuchten Phenolfarbstoffe folgende charakteristische Atomgruppen:



Von Wichtigkeit ist es unter Anderem, das Verhalten des reinen Nitrosohydrochinons, Nitrosobrenzcatechins und der verschiedenen Nitrosoresorcine zu prüfen, sowie die Verbindungen zu studiren, welche andere Nitrosokörper sowohl der aromatischen als auch der Fettreihe mit Phenolen eingehen¹⁾. Selbstverständlich sind die in diesen Zeilen entwickelten Ansichten nicht unumstössliche und bedürfen noch vielseitiger Prüfung und Entwicklung; sollten sie sich allgemein bestätigen, so würde sowohl die Liebermann'sche Reaction als auch diejenige mit aromatischen Nitroderivaten, sowie das Verhalten der Amidophenolsulfonsäuren bei der trockenen Destillation ein einfaches Mittel bieten, umstellungsfragen zu entscheiden.

Das von uns zu bearbeitende Gebiet liegt klar vor Augen. Es wird sich aber manchem Forscher im Verlaufe seiner Untersuchungen Gelegenheit bieten, die eine oder andere von uns beschriebene Reaction anzuwenden und auf ihren Werth zu prüfen: bestätigt oder verworfen — werden wir jede Belehrung freudig begrüßen.

Lausanne, im August 1884.

**439. Heinrich Brunner und Charles Kraemer: Ueber die
Einwirkung von Brom-Königswasser auf organische
Verbindungen.**

(Eingegangen am 13. August.)

Wir haben dieses Studium, das auch auf unorganische Körper ausgedehnt wird, unternommen, um zu prüfen, ob in einem Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure nicht den im Königswasser sich bildenden Nitrosyl- und Nitrylchlorür ähnliche Brom-Verbindungen entstehen und auf andere Substanzen einwirken. Irrthum vorbehalten, ist eine derartige Untersuchung noch nicht ausgeführt, und sind selbst die Versuche, welche mit reinem NOBr_3 und NOBr angestellt wurden, wenig zahlreich und dürften sich auf

¹⁾ R. Meldola (Chem. soc. 1881, I, 37) hat über die Farbstoffe veröffentlicht, welche durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenole entstehen, welche keine Methylgruppe enthalten; derselbe nimmt an, dass der Sauerstoff der Nitrosogruppe mit Wasserstoff aus dem Kern der Phenole als Wasser austritt.