

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 eingehen<sup>1)</sup>. 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  $\text{NOBr}_3$  und  $\text{NOBr}$  angestellt wurden, wenig zahlreich und dürften sich auf

---

<sup>1)</sup> 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.

die Arbeiten Lisenko's<sup>1)</sup> (NOBr<sub>3</sub> auf Mercaptan), de Koninck's<sup>2)</sup> (NOBr auf Anilin) und Baeyer's<sup>3)</sup> (NOBr auf Quecksilberdiphenyl) beschränken.

Je nachdem Brom-Königswasser auf Kohlenwasserstoffe, Amine, Phenole oder metallorganische Verbindungen einwirkt, ist sein Verhalten ein anderes; für heute wollen wir, im Anschluss an die vorhergehenden Mittheilungen, einige seiner farbstoffbildenden Reaktionen anführen.

Mit Anilin, Dimethylanilin, Diphenylamin, Phenol, Hydrochinon, Brenzkatechin und  $\alpha$ -Naphthol haben wir mit Brom-Königswasser noch keine Farbstoffe erhalten können, wohl aber mit Resorcin und Orcin.

#### Resorcinfarbstoff, C<sub>36</sub>H<sub>25</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>10</sub>.

4 g Resorcin werden in ganz wenig Wasser gelöst, mit 30 ccm Bromwasserstoffsäure von 1.49 specifischem Gewicht und 10 ccm Salpetersäure von 1.39 specifischem Gewicht versetzt. Man erwärmt vorsichtig auf dem Wasserbade bis die Flüssigkeit sich schön violett färbt (stärkeres und längeres Erhitzen muss vermieden werden, die Reaktion wird zu heftig und es entstehen nur Harze) und gießt dann in Wasser. Es scheidet sich eine rothe Masse aus, die auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und durch Lösen in Alkohol gereinigt wird. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt die Substanz als eine cantharidengrünglänzende Masse, die sich in Alkohol mit rother Farbe auflöst und auf Zusatz von Alkalien eine blaue, braun fluorescirende Flüssigkeit bildet.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

0.2453 g Substanz gaben 0.5359 g Kohlensäure und 0.0865 g Wasser.

0.2388 g Substanz gaben 6.7 ccm Stickstoff bei 16° und 712.5 mm

Druck.

0.2312 g Substanz gaben 0.06392 g Bromsilber.

Daraus leitet sich die Formel C<sub>36</sub>H<sub>25</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>10</sub> ab.

	Berechnet	Gefunden
C	59.58	59.59 pCt.
H	3.44	3.91 »
N	3.86	3.06 »
Br	11.03	11.74 »

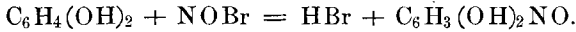
Demnach wäre der Farbstoff als Monobromderivat des Körpers C<sub>36</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub> zu betrachten, dessen Entstehen sich in einfacher Weise erklären lässt.

<sup>1)</sup> Jahresberichte 1861, 589.

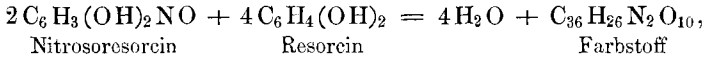
<sup>2)</sup> Diese Berichte II, 123.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VII, 1638.

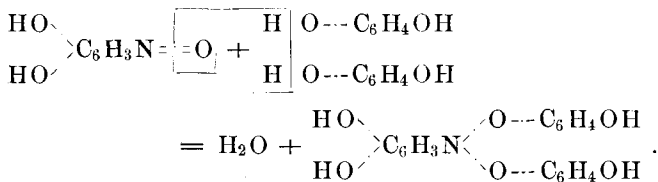
Wie vermuthet, wird in dem Brom-Königswasser NOBr entstehen, welches zunächst mit einem Theil des Resorcins Nitrosoresorcin bildet:



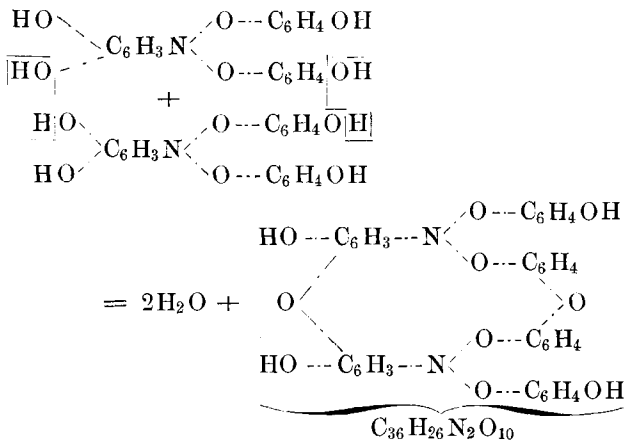
Zwei Moleküle Nitrosoresorcin treten sodann, unter Austritt von vier Molekülen Wasser, mit vier Molekülen Resorcin zu dem Körper  $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{10}$  zusammen,



dessen Constitution eine ähnliche ist, wie wir sie für die Liebermann'schen Farbstoffe angegeben haben: Der Sauerstoff der Nitrosogruppe tritt mit den Wasserstoffatomen von Hydroxylen, welche zwei verschiedenen Molekülen Resorcin angehören, als Wasser aus und es vollzieht sich zunächst die Umsetzung:



Darauf vereinigen sich zwei Moleküle des letzteren Körpers zu der Verbindung  $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{10}$ , indem aus je zwei Gruppen  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$  Wasser ausgeschieden wird, wie es der Fall bei der Bildung des Azoresorufins und der Resorcinäther ist.



Orcinfarbstoff.

Lässt man in derselben Weise Brom-Königswasser auf Orcin einwirken, so entsteht ein rother, amorpher, bromhaltiger Farbstoff, der

sich in Alkohol mit gelber Farbe löst. Alkalien geben eine kirschrothe, ziegelrothfluorescirende Flüssigkeit. Wir haben den Körper noch nicht genauer untersuchen können, werden aber, das Arbeitsgebiet uns vorbehaltend, bald darüber berichten.

Lausanne, im August 1884.

#### 440. Charles Kraemer: Ueber Phenolfarbstoffe.

(Eingegangen am 13. August.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. H. Brunner habe ich die theils mit ihm in Gemeinschaft unternommene Untersuchung über die Azoresorcinfarbstoffe auf Homologe des Benzols, sowie auf andere Phenole ausgedehnt, und erlaube mir, die bis dato gewonnenen Resultate hier mitzuthemen.

Auffallend ist, dass Nitrobenzol, Weselsky's Reagens (salpetrigsäurehaltige Salpetersäure) und Liebermann's Reagens (Nitrosylschwefelsäure) bald in ähnlicher, bald in verschiedener Weise wirken. So reagirt das Resorcin mit allen drei Reagentien in gleichem Sinne: es entsteht Azoresorufin. Wie schon Brunner<sup>1)</sup> zeigte, bildet Nitrobenzol mit Hydrochinon, Brenzkatechin, Pyrogallol und Parakresol keinen, wohl aber mit Phenol, Orcin und Thymol rothe Farbstoffe. Nach von mir angestellten Versuchen bildet Weselsky's Reagens von den erwähnten Phenolen, zu denen noch Phloroglucin hinzuzufügen ist, nur mit Resorcin und Orcin Farbstoffe, während Liebermann's Reagens sich dem Nitrobenzol am ähnlichsten verhält, und ausser mit Resorcin noch mit Phenol, Orcin und Thymol, nicht aber mit den anderen genannten Phenolen, Farbstoffe bildet.

Schon hier will ich erwähnen, dass Liebermann's Reagens sich am besten zur Darstellung dieser Farbkörper eignet.

Azoresorufindimethyläther,  $C_{24}H_{14} \cdot (CH_3)_2 \cdot N_2O_7$ .

Wie Nitrobenzol mit Resorcin und Schwefelsäure Azoresorufin bildet, so entsteht beim Erhitzen von *p*-Nitrotoluol mit Resorcin und Schwefelsäure ein Dimethyläther des Azoresorufins.

11 g Resorcin, 7 g *p*-Nitrotoluol werden mit 150 g concentrirter Schwefelsäure unter stetem Umrühren erhitzt. Die Reaktion beginnt

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 176.