

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 Azoresorfin. Wie schon Brunner¹⁾ 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.

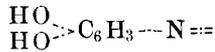
Azoresorfindimethyläther, $C_{24}H_{14} \cdot (CH_3)_2 \cdot N_2O_7$.

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

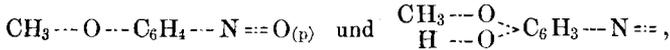
11 g Resorcin, 7 g *p*-Nitrotoluol werden mit 150 g concentrirter Schwefelsäure unter stetem Umrühren erhitzt. Die Reaktion beginnt

¹⁾ Diese Berichte XV, 176.

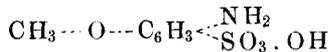
Wie, bei der Bildung von Azoresorufin, durch Atomwanderung aus Nitrobenzol zuerst neben Paranitrosophenol die Gruppe



entsteht, so auch hier die Gruppen



die einestheils mit zwei Molekülen Resorcin zu dem Azoresorufindimethyläther, andernteils durch den sich bei der Reaktion entwickelnden Wasserstoff zu Methylparaamidophenolsulfonsäure



zusammentreten, aus welcher durch Abspaltung von Methyl dann die *p*-Amidophenolsulfonsäure entsteht.

Ob Ortho- und Metanitrotoluol auch Farbstoffe liefern, kann ich noch nicht sicher entscheiden; so weit ich es bis jetzt verfolgen konnte, scheint es nicht der Fall zu sein.

Phenolfarbstoffe.

Da Weselsky's Reagens gar nicht, und Nitrobenzol nur so schwierig und so wenig Ausbeute gebend reagirt, dass eine Isolirung des gebildeten Farbstoffes fast nicht möglich ist, so mussten meine Versuche sich auf diejenigen mit Liebermann's Reagens beschränken. Im Wesentlichen kann ich nur bestätigen, was bereits Liebermann¹⁾ über diesen Farbstoff veröffentlicht hat; da es mir aber gelang, noch einen zweiten Farbkörper, der noch nicht beschrieben ist, abzuscheiden, so scheint ein abermaliges Eingehen auf diese Reaktion berechtigt. Genau nach Liebermann arbeitend, wurden 5 g Phenol mit 5 ccm concentrirter Schwefelsäure unter guter Abkühlung gemengt, und ganz allmählich 20 g Reagenz zugesetzt, so dass die Temperatur 50° nicht überstieg. Die Masse färbt sich zuerst braun, dann grün, röthlich und endlich schön blau.

Man giesst in viel Wasser, worauf sich ein rothbrauner Niederschlag bildet, den Liebermann abfiltrirte, auf Porzellan absaugte und erst im Exsiccator, dann bei 130° trocknete. Liebermann sagt, ohne jedoch analytische Belege zu geben: »die Zahlen stimmten nahezu mit der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ überein.«

So bereitet ist der Farbstoff nicht rein; es gelingt nicht durch einfaches Auswaschen denselben schwefelfrei zu bekommen, sodann besteht er aus zwei Substanzen: einer in Aether löslichen und einer in Aether unlöslichen.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1099.

a) In Aether löslicher Phenolfarbstoff.

Das Rohprodukt wird mit Aether extrahirt, filtrirt, und das Filtrat zur Entfernung anhängender Schwefelsäure mit Baryumcarbonat geschüttelt. Nach dem Filtriren und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt der Farbstoff als eine rothe, amorphe Masse, leicht löslich in Aether und Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure und Alkalien lösen ihn mit schön blauer Farbe. Es ist der von Liebermann beschriebene Farbstoff und kommt ihm in der That die Formel



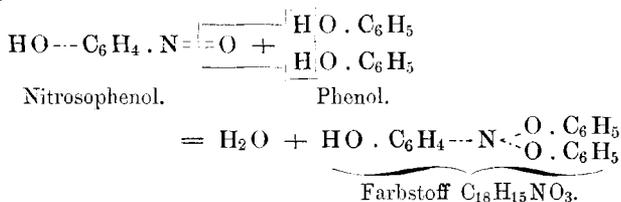
zu.

Analyse des bei 100° getrockneten Farbstoffes:

- 1) 0.2273 g Subst. gaben 0.6164 g Kohlensäure und 0.1240 g Wasser.
 2) 0.1817 g » » 7.2 ccm Stickstoff bei 19° und 727.8 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	73.72	73.95	— pCt.
H	5.11	6.06	— »
N	4.77	—	4.35 »

Der Körper entsteht, wie schon Liebermann es angab, durch Einwirkung vorhergebildeten Nitrosophenols, dessen Nitrosylsauerstoff mit zwei Hydroxylwasserstoffatomen als Wasser austritt; folglich in ganz gleicher Weise, wie Azoresorcin aus Resorcin und Nitrosoresorcin:



b) In Aether unlöslicher Farbstoff.

Man löst den Rückstand in Alkohol, schüttelt mit Baryumcarbonat, filtrirt und destillirt den Alkohol ab. Der Körper hinterbleibt als eine feste, schwarze Masse, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löst, Alkalien lösen sie mit brauner Farbe; an der Luft färbt sich die Lösung allmählich, mit unterchlorigsauren Salzen sofort violett. Es hat diese Substanz Aehnlichkeit mit der von Lex¹⁾ durch Eintragen von Kaliumnitrit in eine wässrige Phenollösung erhaltenen. Es scheint, dass sie ein Oxydationsprodukt des Liebermann'schen blauen Farbstoffes ist, was nicht nur aus der Analyse hervorgeht,

¹⁾ Diese Berichte III, 457.

sondern auch aus der von mir gemachten Beobachtung, dass, wenn man die blaue Schmelze nicht sofort in Wasser gießt, sondern einige Zeit stehen lässt, dieselbe eine grüne Farbe annimmt, und nur noch diese Substanz enthält.

Analyse des bei 100° getrockneten Körpers.

1) 0.2092 g Substanz gaben 0.5032 g Kohlensäure und 0.1010 g Wasser.

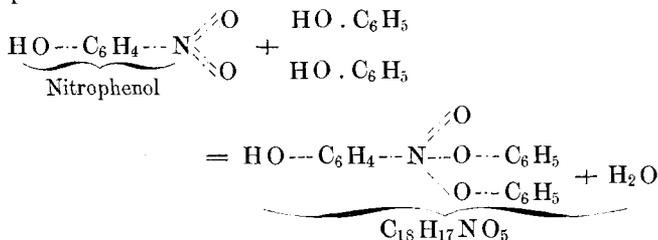
2) 0.2162 g Substanz in Salmiak verwandelt erforderten 6.1 ccm $\frac{1}{10}$ Silbernitrat.

3) 0.2654 g Substanz gaben 9.4 ccm Stickstoff bei 18° und 720 mm.

Diese Zahlen ergeben die Formel $C_{18}H_{17}NO_5$.

	Berechnet	I.	Gefunden II.	III.	
C	66.05	65.60	—	—	pCt.
H	5.19	5.36	—	—	»
N	4.28	—	3.95	3.86	»

Nicht unmöglich wäre es, dass diese Verbindung sich von dem Nitrophenol in ähnlicher Weise ableitet, wie der blaue Farbstoff vom Nitrosophenol:



Ich werde bei Gelegenheit des Orcinfarbstoffes hierauf zurückkommen, und bedarf diese Annahme natürlich noch weiterer Belege.

Orcinfarbstoffe

a) nach Liebermann. 10 g Orcin, 10 g Schwefelsäure werden allmählich mit 40 g Reagens versetzt. Die Lösung muss schön purpurroth werden, dann wird in viel Wasser gegossen, der orangerothe Niederschlag auf einem Filter gesammelt, nach mehrtägigem Auswaschen in Alkohol gelöst, filtrirt und verdunstet. Prächtig cantharidengrün glänzende Masse, der Liebermann die Formel $C_{21}H_{18}N_2O_6$ zuschrieb, und sie als ein Homologes von Weselsky's 1) Diazoresorcin $C_{18}H_{12}N_2O_6$ betrachtete. Liebermann giebt ferner an, dass neben diesem sich in Alkalien purpurn, mit starker Zinnoberfluorescenz lösenden Farbstoff noch ein zweiter, weniger Stickstoff enthaltender

bildet, der mit Alkalien eine blauviolette, braun fluorescirende Lösung giebt.

Genau nach der erwähnten Vorschrift arbeitend, ist es mir nicht gelungen, zu demselben Resultat zu gelangen. Der Verlauf der Reaction ist langsamer als beim Phenol und erfordert drei bis vier Stunden, alsdann bekommt man eine purpurrothe Lösung, auf der eine cantharidengrün glänzende Schicht schwimmt; nun muss man in Wasser giessen. Wartet man nicht bis zu diesem Augenblick, so lässt sich der Niederschlag nur schwierig auswaschen und verschwindet fast völlig vom Filter.

Aber auch so bilden sich stets zwei Farbstoffe, beide in Alkohol löslich, die man jedoch durch ihre Natriumsalze trennen kann, von denen dasjenige mit zinnoberrother Fluorescenz in Alkohol löslich, das andere in Alkohol unlöslich ist.

Die Schmelze wird daher mit Natriumcarbonat gesättigt, filtrirt, zur Trockne eingedampft und mit Alkohol, dessen es viel bedarf, ausgezogen; es entsteht eine purpurrothe, zinnoberroth fluorescirende Lösung, aus der man den Farbstoff so abscheidet, wie es bei Azoresorufin, mit Nitrobenzol bereitet, angegeben ist.

Der Farbstoff bildet eine braune, amorphe Masse mit cantharidengrünem Reflex. Alkalien geben in alkoholischer Lösung eine rothe, zinnoberroth fluorescirende Flüssigkeit, in wässriger Lösung zeigt er braunrothe Fluorescenz.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz führen zu der Formel $C_{21}H_{21}NO_6$.

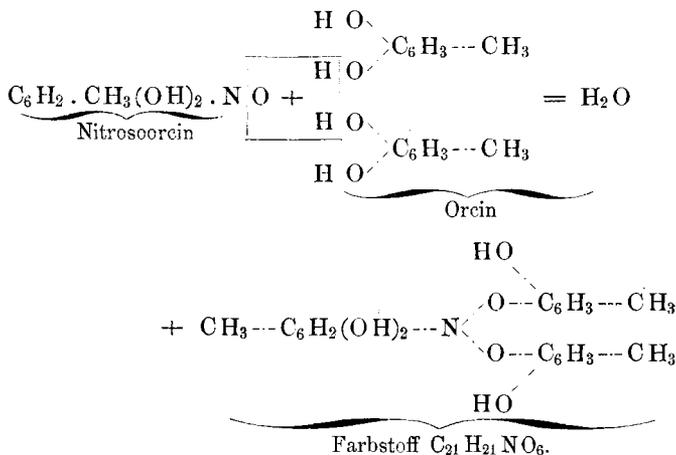
1) 0.2557 g Substanz gaben 0.6141 g Kohlensäure und 0.1270 g Wasser.

2) 0.2244 g Substanz in Salmiak verwandelt erforderten 5.8 ccm $\frac{1}{10}$ Silbernitrat.

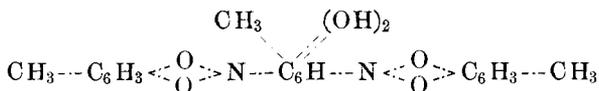
3) 0.2546 g Substanz gaben 7.6 ccm Stickstoff bei 17° und 720 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_6$	I.	II.	III.	
C	65.79	65.49	—	—	pCt.
H	5.48	5.51	—	—	»
N	3.65	—	3.61	3.27	»

Der Körper ist daher nicht mit dem von Liebermann beschriebenen, welchen dieser Forscher als ein Derivat eines Dinitrosoorecins ansieht, identisch, sondern entsteht aus einem Molekül Nitrosoorecin und zwei Molekülen Orcin nach der Gleichung:



Noch will ich erwähnen, dass die von Liebermann adoptirte Formel



nicht in Einklang mit den die Reaktion leitenden Mengenverhältnissen steht. Angenommen, dass alle salpetrige Säure zur Bildung von Dinitrosoorcin verwandt wird, würde die in den verwendeten 40 g Reagens enthaltene salpetrige Säure ungefähr 1.6 g Orcin in Dinitrosoorcin umsetzen können. Wäre Liebermann's Formel richtig, so müssten aus 10 g Orcin höchstens 5 g Farbstoff erhalten werden können, während die Ausbeute weit beträchtlicher ist, wie selbst Liebermann es angebt: »fast quantitativ«.

Sodann muss ich nochmals daran erinnern, dass, wie in einer vorhergehenden Mittheilung angeführt ist, Dinitrosoorcin keinen Farbstoff mit Orcin bildet.

Das in Alkohol unlösliche Natriumsalz wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure ausgefällt, ausgewaschen, in Alkohol wieder aufgenommen, filtrirt und der Alkohol abdestillirt. Es hinterbleibt eine äusserlich der vorhergehenden sehr ähnliche, amorphe, cantharidengrün glänzende Masse, die sich in Alkalien mit violetter Farbe ohne Fluorescenz löst.

Dieser Farbstoff entspricht der Formel: $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_7$.

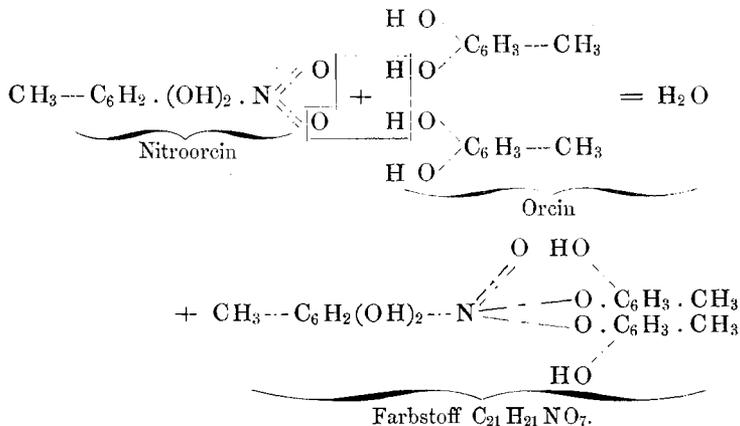
1) 0.2077 g Substanz gaben 0.4749 g Kohlensäure und 0.0988 g Wasser.

2) 0.2171 g Substanz in Salmiak übergeführt erforderten 5.1 ccm, $\frac{1}{10}$ Silbernitrat.

3) 0.1866 g Substanz gaben 4.8 ccm Stickstoff bei 14° und 719 mm.

C ₂₁ H ₁₁ NO ₇ verlangt		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	63.10	62.36	—	— pCt.
H	5.26	5.28	—	— »
N	3.50	—	3.28	2.86 »

Er enthält daher ein Atom Sauerstoff mehr als der rothe Orcin-farbstoff und dürfte vielleicht aus Nitroorcin und Orcin entstehen, wie es bereits bei dem Phenolfarbstoff C₁₃H₁₇NO₅ angegeben wurde.



b) Nach Weselsky ¹⁾. Zu einer kaltgehaltenen Lösung von 4 g Orcin in 300 ccm Aether werden 40—45 Tropfen von Weselsky's Reagens gefügt. Die Einwirkung beginnt sofort und schon nach einigen Stunden setzen sich an den Gefässwänden kleine, braune, prismatische Krystalle an. Nach einigen Tagen werden sie auf einem Filter gesammelt und besser mit Alkohol, nicht, wie Weselsky angiebt, mit Wasser gewaschen. Man kann die Krystalle aus Eisessig umkrystallisiren; da diese Operation aber ohne merklichen Verlust nicht auszuführen, und die Ausbeute sehr gering ist, so zog ich vor, dieselbe wieder in Soda zu lösen und mit Salzsäure auszufällen, abzufiltriren und mit Wasser auszuwaschen.

Scharlachrothes Pulver, dessen alkalische Lösungen eine ganz prachtvolle, orangerothe Fluorescenz zeigen. Es ist dieser der schönste Orcin-farbstoff. Seine alkalische Lösung giebt, mit Brom behandelt, ein in alkoholischer Lösung herrlich blutroth fluorescirendes Derivat.

Die Analyse führte zu derselben Formel, welche bereits Weselsky aufstellte: C₁₄H₁₁NO₃.

Bei 100° getrocknet.

¹⁾ Diese Berichte VII, 439.

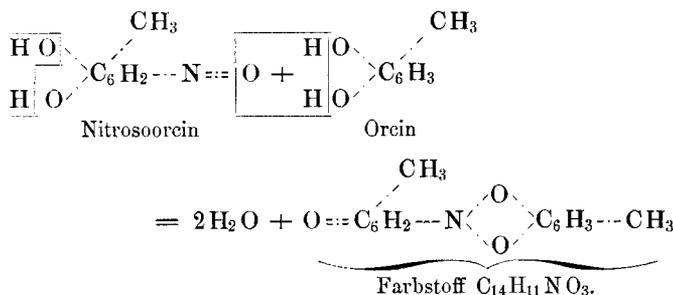
1) 0.1589 g Substanz gaben 0.4049 g Kohlensäure und 0.06920 g Wasser.

2) 0.1530 g Substanz in Salmiak übergeführt erforderten 6.1 ccm, $\frac{1}{10}$ Silbernitrat.

3) 0.1349 g Substanz gaben 7.3 ccm Stickstoff bei 18° und 729 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_3$	I.	II.	III.	
C	69.70	69.49	—	—	pCt.
H	4.56	4.83	—	—	»
N	5.80	—	5.58	5.97	»

Der Körper bildet sich daher genau so wie Azoresorcin, nur wird sofort ein inneres Anhydrid gebildet.



Mononitrosoorcin.

Für die vorliegende Arbeit war es nöthig, das bisher noch nicht dargestellte Mononitrosoorcin zur Verfügung zu haben und erhielt ich es auf folgende Weise.

12 g Orcin (1 Mol.), 4 g Aetznatron (1 Mol.) werden in Wasser gelöst und zur Syrupconsistenz eingedampft, erkalten gelassen und allmählich 12 g Amylnitrit (1 Mol.) unter Umrühren zugesetzt. Die Reaktion beginnt sofort und thut man gut, mit etwas Quarzsand zu vermengen. Die Masse verdickt sich unter Bräunung und wird unter stetem Umrühren auf dem Wasserbade so lange gelinde erwärmt, bis eine in Wasser gelöste Probe mit Schwefelsäure einen rothen Niederschlag giebt. Darauf löst man in ganz wenig kaltem Wasser, filtrirt und zersetzt das Mononatriumnitrosoorcinat mit verdünnter Schwefelsäure.

Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird es gereinigt.

Das Nitrosoorcin bildet kleine, dunkelrothe Prismen, die, ohne zu schmelzen, sich bei 110° schwarz färben. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Aether, wenig in Wasser und fast unlöslich in Chloroform und Benzol. Kalte, concentrirte Schwefelsäure scheint es nicht anzu-

greifen. Seine neutralen Alkalisalze geben mit Bleisalzen einen orange-farbenen, mit Kupfersalzen einen kastanienbraunen und mit Mercurisalzen einen gelben Niederschlag.

Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz:

1) 0.2576 g Substanz gaben 0.5194 g Kohlensäure und 0.1142 g Wasser.

2) 0.2071 g Substanz gaben 0.4186 g Kohlensäure und 0.0890 g Wasser.

3) 0.2181 g Substanz gaben 18.8 ccm Stickstoff bei 21° und 724 mm.

Berechnet		Gefunden		
für $C_6H_3 \cdot (CH_3)(OH)_2 \cdot (NO)$		I.	II.	III.
C	54.90	54.99	55.10	— pCt.
H	4.57	4.92	4.77	— »
N	9.15	—	—	9.33 »

Auf dem Wasserbade mit Orcin und concentrirter Schwefelsäure erwärmt, giebt es den Weselsky'schen Farbstoff $C_{14}H_{11}NO_3$.

c) Wird Nitrobenzol mit concentrirter Schwefelsäure und Orcin erhitzt, so entsteht abermals der Weselky'sche Farbstoff $C_{14}H_{11}NO_3$, wie leicht an der herrlichen orangerothern Fluorescenz der alkalischen Lösungen zu erkennen ist, jedoch in so äusserst geringer Menge, dass ich noch keine Analyse vornehmen konnte.

Lausanne, im August 1884. Laboratorium der Akademie.

441. C. Liebermann: Ueber Sylvin- und Pimarsäure.

(Eingegangen am 13. August.)

In meiner letzten Abhandlung über die Chinovasäure habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass es wünschenswerth sei, die Abiëtin-, Sylvin- und Pimarsäure namentlich bezüglich ihres Verhaltens gegen Jodwasserstoffsäure etwas genauer zu untersuchen und mit dem bezüglichen der Brenzchinovasäure zu vergleichen.

Diese Versuche habe ich, nachdem ich mir grössere Mengen reiner Sylvin- und Pimarsäure dargestellt, ausgeführt. Die Resultate erlaube ich mir hier kurz zusammenzustellen. Eine ausführlichere Erörterung der Einzelheiten muss ich auf eine gelegeneren Zeit verschieben, da die vielfachen Störungen, welche die Uebersiedelung meines Laboratoriums im Gefolge hatte, die Arbeit bisher nicht in allen Punkten zu dem gewünschten gleichmässigen Abschluss kommen liessen.