

117. **Heinrich Brunner: Weiteres über Azoresorcine und Azoresorufine als Erwiderung auf eine Mittheilung der Herren P. Weselsky und R. Benedikt.**

(Eingegangen am 27. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von Charles Krämer und mir veröffentlichte Arbeit<sup>1)</sup> über Azoresorcine und Azoresorufine hat P. Weselsky und R. Benedikt zu einer Mittheilung<sup>2)</sup> veranlasst, von der ich zu meinem grössten Bedauern erst spät Kenntniss erhalten habe und, hätte es mir nicht an Zeit gefehlt mich kurz fassen zu können, so würde diese Entgegnung, welche ich gleichzeitig im Namen Krämer's, der Lausanne verlassen hat, mache, früher erfolgt sein.

Nach Weselsky und Benedikt entbehren unsere Formeln jeder wissenschaftlichen Basis: sie sind empirisch, willkürlich aufgestellt und erzwungen. Als einziges, auf experimenteller Grundlage ruhendes Argument wird ein Acetylderivat des Azoresorufins angeführt, mit welchem die Herren zu beweisen glauben, dass sie sowohl als auch wir vorläufig noch keine Einsicht in die Constitution dieser Farbstoffe gewonnen haben. Sie geben zu, dass Weselsky's Formeln dem jetzigen Stand der Wissenschaft nicht mehr entsprechen, und trägt die Schuld an diesem Irrthum Weselsky's die vor 12 Jahren noch ungenügend entwickelte Structurchemie. Weselsky's Formeln müssen abgeändert werden, das unterliegt keinem Zweifel — aber wie? — Das werden die Herren erst auf Grund eines ganz ausreichenden analytischen Materials, welches ihnen vorläufig noch nicht zur Verfügung steht, versuchen. Bis dahin halten sie an der früheren Nomenclatur fest und bezeichnen die Körper als »Weselsky's Diazoresorcine« etc., denn unsere Bezeichnung »Azoresorcine« etc. kann selbstverständlich nicht adoptirt werden. Schon jetzt aber können Weselsky und Benedikt versichern, dass das Azoresorufine nicht, — wie Weselsky es früher annahm und wie auch wir es constatirten, — ein Condensationsprodukt des Azoresorcins, sondern ein Reduktionsprodukt desselben ist. —

Auf eine Discussion über den Standpunkt der Structurchemie vor 12 Jahren einzugehen, würde man mit Recht als einen Missbrauch des in diesen Berichten gewährten Raumes betrachten, und kann ich mich um so mehr derselben entäussern, als die nachstehenden Zeilen naturnothwendig indirect dieses Gebiet berühren müssen. Ich sehe mich jedoch veranlasst, mit wenigen Worten die von Krämer und mir einstweilen vorgeschlagene Nomenclatur zu begründen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1847.

<sup>2)</sup> Monatshefte für Chemie. November-Heft 1884.

Von Diazoverbindungen kann nun einmal absolut nicht die Rede sein. Das Azoresorcin enthält nur ein Atom Stickstoff im Molekül und sind ja Diazokörper ganz etwas anderes als die Verbindungen, welche uns beschäftigen. Dasselbe gilt nun zwar auch von den Azokörpern; wenn wir aber dennoch die Farbstoffe als Azoresorcin etc. bezeichnen, so geschieht das, weil diese Benennung es ermöglicht nicht zu plötzlich völlig mit einer Nomenclatur zu brechen, die seit 12 Jahren besteht, und weil unsere Studien über diese Klasse von Farbstoffen ergeben haben, dass verschiedene, genetisch eng verbundene Reihen derselben existiren, demzufolge eine rationelle Nomenclatur und Aenderung der bestehenden erst dann vorgenommen werden kann, wenn dieses Gebiet hinlänglich erforscht sein wird.

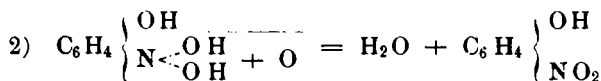
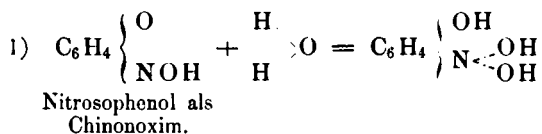
Weshalb unsere Constitutionsformeln, die wir eingehend erörtert und durch eine grosse Anzahl von Analysen und Derivaten gestützt haben, empirisch sein sollen, ist mir unklar; etwa deshalb, weil wir nicht, wie Weselsky, für  $C_6$  das Benzolschema geben?

Weselsky und Benedikt können sich unserer Auffassung, nach welcher sich bei der Darstellung des Azoresorcins zuerst durch die Einwirkung von salpetriger Säure Nitrosoresorcin bildet, welches sich dann unter Wasseraustritt mit Resorcin vereinigt, nicht anschliessen. Es ist ihnen ferner nicht ersichtlich, aus welchem Grunde die Condensation von Nitrosoresorcin und Resorcin gerade nach dem von uns gegebenen Schema verlaufen soll, und glauben die Herren noch ganz besonders deshalb Grund zu haben an der Richtigkeit dieser Hypothese zu zweifeln, weil es noch gar nicht erwiesen sei, dass die Nitrosoresorcine wahre Nitrosoverbindungen sind, da die bisherigen Ansichten über diese Körperklasse durch die schönen Untersuchungen Heinrich Goldschmidt's stark erschüttert worden.

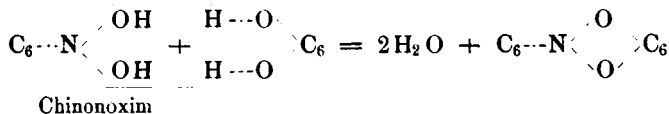
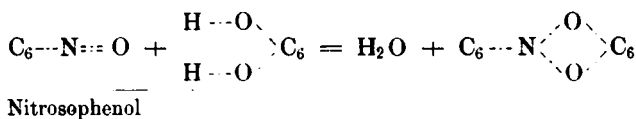
Jedenfalls ist es eine unbestreitbare Thatsache, dass die von uns studirten Farbstoffe aus Nitrosophenolen entstehen. Unsere Untersuchungen über diese Farbderivate des Phenols und Orcins haben völlige Uebereinstimmung mit der Bildung und der von uns aufgestellten Constitutionsformel des Azoresorcins etc. ergeben. Es ist ferner eine selbst von Weselsky und Benedikt zugestandene Thatsache, dass Azoresorufin durch Erhitzen von Nitrosoresorcin und Resorcin mit concentrirter Schwefelsäure entsteht, und dass salpetrige Säure im Stande ist Nitrosoderivate zu bilden. Da nun Azoresorufin durch Wasserentziehung aus Azoresorcin entsteht, und bei den Darstellungen des Azoresorufins aus nicht vorher gebildetem Azoresorcin die für diesen Körper charakteristische Färbung und Fluorescenz der alkalischen Lösung beobachtet wird, so lag wohl nichts näher, und ist wohl nichts gerechtfertigter als die Annahme, dass auch das Azoresorcin vorhergebildetem Nitrosoresorcin seine Entstehung verdankt. Diese, auf deductivem Wege gewonnene Auffassung hat eine experimentelle

Bestätigung in der von William Robert und mir gemachten Beobachtung gefunden, dass beim Stehenlassen eines Gemisches von Nitrosoresorcin, Resorcin und verdünnter Schwefelsäure sich Azoresorcin ausscheidet.

Was den Einwand über die Constitution der Nitrosophenole anbetriift, so haben in der That die interessanten Arbeiten Goldschmidt's die bisherigen Ansichten wohl stark erschüttert, aber noch nicht definitiv beseitigt. Vorläufig wird durch dieselben noch kein Beweis gegen die von uns aufgestellten Constitutionsformeln, welche den jetzt allgemein herrschenden Ansichten entsprechen, geliefert. Vor allen Dingen hat Goldschmidt weder für Nitrosophenol, noch für Nitrosoresorcin und Nitrosoorcin nachgewiesen, dass sie keine wahren Nitrosoverbindungen, sondern Oximidkörper sind; sollte es ihm jedoch gelingen, so wird auch diese neue Anschauung mit unseren Constitutionsformeln harmoniren. Um nach seiner Annahme der neuen Constitutionsformeln der Nitrosophenole, — nach welcher dieselben als Chinonoxime anzusprechen wären, — die Oxydation der Nitrosophenole zu Nitrophenolen zu erklären, nimmt Goldschmidt <sup>1)</sup> mit Ceresole an, dass diese Oxydation in zwei Phasen verläuft:



Halte ich diese Erklärung fest, so werden die von Krämer und mir untersuchten Farbstoffe der Chinonoxime sich aus dem in der ersten Phase entstehenden Atomcomplex bilden und zu denselben charakteristischen Gruppen führen, wie die Nitrosophenole:

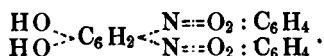


Eine andere Erklärung könnte in einer Wanderung der Atome gefunden werden. Unter den vielen vorliegenden Fällen erinnere ich

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 805.

an die Umlagerung, welche nach Hofmann und Gauthier die Isocnitrile beim Erhitzen in die entsprechenden Nitrile erleiden; an den Umstand, dass nach Billeter und Gerlich Thiocyan säure-Allylester sich in Allylsenfö l umsetzt u. s. w. Schliessen diese Thatsachen nicht die Möglichkeit ein, dass, wenn die Nitrosophenole als Chinonoxime aufgefasst werden müssen, diese nicht eine Umlagerung in wahre Nitrosokörper erleiden können? Ich erinnere an eine weit auffallendere Atomwanderung, die von Krämer und mir beobachtet wurde, an die des Nitrobenzols in *p*-Nitrosophenol und die Gruppe  $\begin{matrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{matrix} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{N} \text{---}$ , ohne welche die gleichzeitige Bildung von *p*-Amidophenolsulfonsäure und Azoresorufin beim Erhitzen von Nitrobenzol und Resorcin mit concentrirter Schwefelsäure sich kaum genügend erklären lässt.

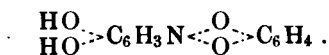
Mit Vorstehendem glaube ich den Einwänden Weselsky's und Benedikt's hinlänglich Rechenschaft getragen zu haben und führe nun noch einige Argumente an, welche die Herren selber zu Gunsten unserer Formeln liefern. Die letzten Arbeiten derselben über Azoresorcin etc. datiren aus den Jahren 1880 und 1881<sup>1)</sup> und trotz der damals doch entwickelteren Structurchemie suche ich vergebens in denselben nach Näherem über die Constitution dieser Farbstoffe, mit Ausnahme folgender Betrachtung: Durch Einwirkung von absolutem Alkohol und Salzsäure auf Azoresorcin stellten Weselsky und Benedikt einen in Aether löslichen Diazaresorcinäthyläther  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$  dar, welchen sie als ein Derivat ihres Diazaresorcins betrachten, für das sie aber in jener Abhandlung stat früherer Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$  die um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$  vorschlagen; dann aber sagen sie weiter: »Der Diazaresorcinäther ist in Kalilauge unlöslich. Daraus folgt, dass alle Hydroxylwasserstoffe des Resorcins durch Aethyl ersetzt wurden. Damit ist ein wichtiger Schritt zur Aufstellung einer rationellen Formel des Diazaresorcins gethan, weiss man nun mehr, dass es nur zwei freie Hydroxylgruppen enthält«. (Das haben wir oben auch gefunden.) — Und weiter: »Es soll hier nicht verschwiegen werden, dass dies im Einklang mit der Liebermann'schen Auffassung der stickstoffhaltigen Phenolfarben steht. Die der Formel seines Orcinfarbstoffes nachgebildete des Diazaresorcines wäre nämlich«:



Wenn man die verschiedenen Atome dieser Formel zusammen addirt, so giebt das wieder  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$  und nicht die neuere Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$ , und mache ich weiter darauf aufmerksam, dass nach

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie 1880 und 1881.

dieser, von Weselsky und Benedikt für plausibel gehaltenen Formel, ihr Diazoresorcin von einem Dinitrosoresorcin in derselben Weise abstammt wie das unserige vom Mononitrosoresorcin. Da stimmen ja die Herren ganz mit uns überein; nur haben aber seitdem Krämer und ich nachgewiesen, dass Dinitrosophenole die Liebermann'schen Farbstoffe nicht geben, und dass das Azoresorcin nur ein Atom Stickstoff im Moleküle enthält, gemäss der Constitution:



Weiter theilen Weselsky und Benedikt mit, dass bei der Einwirkung von salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure auf Resorcinmono- und -diäthyläther ein und dasselbe Produkt, von unbekannter Constitution, entsteht, welches aber kein direktes Derivat des Azoresorcins ist. Dass der Diäthyläther denselben Farbstoff wie der Monoäthyläther liefert, kann nach Weselsky und Benedikt nicht Wunder nehmen, denn — wie auch Aronheim beobachtete — der Diäthyläther wird durch Abspaltung von Aethyl in Monoäthyläther verwandelt und kann erst als solcher die Verbindung eingehen. Daraus ergibt sich unzweifelhaft, dass, sobald kein Hydroxylwasserstoff vorhanden ist, die Farbstoffbildung nicht eintritt, und demgemäss die Reaktion in unserem Sinne verlaufen muss. Aus unseren Constitutionsformeln geht ferner hervor, warum der aus den Resorcinäthern sich bildende Farbstoff kein Azoresorcinderivat ist. Das Azoresorcin entsteht aus zwei Molekülen Resorcin und enthält die Atomgruppe:  $\text{C}_6\text{---N} \cdot \cdot \cdot \text{O} \cdot \cdot \cdot \text{C}_6$ ; der Resorcinmonoäthyläther, welcher nur noch ein Hydroxyl besitzt, wird daher der Reihe von Farbstoffen angehören, für welche Krämer und ich den charakteristischen Atomcomplex  $\text{C}_6\text{---N} \cdot \cdot \cdot \text{O} \cdot \cdot \cdot \text{C}_6 \cdot \cdot \cdot \text{O} \cdot \cdot \cdot \text{C}_6 \cdot \cdot \cdot \text{O} \cdot \cdot \cdot$  nachgewiesen haben.

Ganz überraschend wirkte auf mich die Nachricht, dass nach Weselsky und Benedikt das Azoresorufin von nun an ein Reduktionsprodukt des Azoresorcins sein wird. Man gestatte mir dieses etwas näher zu beleuchten. Zunächst sei daran erinnert, dass Azoresorcin und Azoresorufin in alkalischen und sauren Lösungen, welche Wasserstoff entwickeln, äusserst leicht in Hydroazoresorufin und Hydroazoresorufinäther übergehen, Verbindungen, die durch Oxydation und Hydratisation schnell wieder in ihre Generatoren zurück verwandelt werden. — Weselsky und Benedikt stellen durch Eintragen von Zinkstaub in eine ammoniakalische Lösung von Azoresorcin bis zur Entfärbung der Flüssigkeit zunächst Hydroazoresorufin dar, »dann wird abfiltrirt, durch Einblasen von Luft oxydirt« und mit Salzsäure

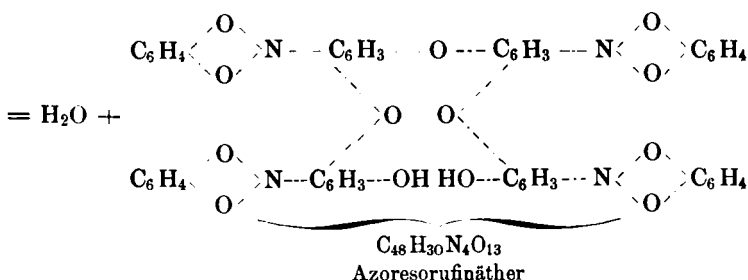
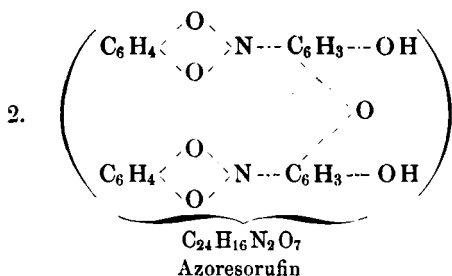
das Reduktionsprodukt: Azoresorufin ausgefällt. — Eine andere Bereitungsweise ist die folgende: Azoresorcin wird mit Eisenchlorür und rauchender Salzsäure abermals zunächst in Hydroazoresorufin verwandelt. »Nun kommt das bei der Reduktion gebildete Eisenchlorid zur Wirkung, es oxydirt die Hydroverbindung zu Azoresorufin, welches ausfällt«. —

Noch mehr: Weselsky und Benedikt geben in ihrer letzten Mittheilung (S. 606) zu, dass durch Einwirkung von salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure auf Resorcin in ätherischer Lösung neben Azoresorcin stets beträchtliche Mengen von Azoresorufin sich bilden. Führe ich mir die verschiedenen Entstehungsweisen des Azoresorufins vor Augen, so komme ich zu dem Schlusse, dass Weselsky und Benedikt salpetrigsäurehaltige Salpetersäure, Nitrobenzol, concentrirte Schwefelsäure, Eisenchlorid und Sauerstoff, je nach Bedürfniss, als reducirende Agentien betrachten, denn sie liefern ja ein Reduktionsprodukt!

#### Acetylazoresorufinäther, $C_{46}H_{28}(C_2H_3O)_2N_4O_{13}$ .

Nach Weselsky und Benedikt haben Krämer und ich ein unreines Acetylazoresorufin in Händen gehabt, weil wir es als amorph bezeichnen; dass die Analysen so schön mit unseren Formeln übereinstimmen, thut dabei nichts zur Sache. Wir stellten es aus Azoresorcin dar, dessen Constitution wir ja ermitteln wollten. Weselsky und Benedikt machen das anders. Sie gehen, um die Constitution des Azoresorcins zu studiren, von seinem Condensationsprodukt, dem Azoresorufin, aus. (Azoresorcin lieferte ihnen nicht so gute Resultate, weil — das ist begreiflich — daraus unser amorphes Diacetylazoresorufin erhalten wird.) Weselsky und Benedikt erhitzen 1 Theil Azoresorufin mit  $\frac{1}{2}$  Theil Natriumacetat und 2 Theilen Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, giessen in Wasser und krystallisiren den Niederschlag aus absolutem Alkohol, Eisessig oder Benzol um. Das Produkt besteht aus orangefarbenen, glänzenden Blättchen. Ich habe genau nach dieser Vorschrift gearbeitet und dasselbe Produkt, dieselben analytischen Resultate wie Weselsky und Benedikt erhalten. Bevor ich letztere anführe, muss ich einen Rückblick auf die erste Publikation werfen.

Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Azoresorcin erhielten Krämer und ich das Chlorhydrat des Hydroazoresorufinäthers  $C_{46}H_{46}N_4O_{13}$  (Weselsky's salzsaures Hydrodiazoresorufin), in welchem wir einen Azoresorufinäther zu Grunde legten; den wir durch Condensation zweier Moleküle Azoresorufin entstanden dachten:



Danach enthält dieser Aether zwei Hydroxyle, muss also ein Diacetylderivat  $C_{48}H_{28}(C_2H_3O)_2N_4O_{13}$  geben. Nun, das von Weselsky und Benedikt gegen uns ins Feld geführte Acetylderivat ist nichts anderes, als dieser Acetylazoresorufinäther:

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

0.1103 g Substanz haben 0.2643 g CO<sub>2</sub> und 0.0449 g H<sub>2</sub>O,

0.0785 g » » 4.4 ccm Stickstoff bei 19° u. 715 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_{48}H_{28}(C_2H_3O)_2N_4O_{13}$		Brunner	Weselsky u. Benedikt	
C	65.4	65.34	65.29	65.41	65.45 pCt.
H	3.56	4.5	3.74	3.88	3.88 »
N	5.8	5.98	5.79	6.62	6.08 »

Einen besseren Beweis für die Richtigkeit unserer Constitutionsformeln konnten Weselsky und Benedikt nicht liefern. Nimmt man Azoresorcin, so entsteht zunächst Azoresorufin, geht man aber von Letzterem aus, so bildet sich eben durch weitere Condensation Azoresorufinäther.

Wenn vor 12 Jahren die ungenügend entwickelte Strukturchemie der richtigen Interpretirung dieser Resorcinfarbstoffe Schwierigkeiten in den Weg stellte, so muss Weselsky doch im Stande sein, auf Grund seiner damals ausgeführten Analysen neue Formeln zu berechnen, um so mehr, als alle von ihm beschriebenen Derivate den Charakter

grösster Reinheit trugen. Was bliebe dann auch von Weselsky's Arbeit übrig, wenn die Analysen einer Correctur bedürfen, die Körper unrein und die Schlussfolgerungen irrig waren?

Ich habe mich dieser Aufgabe unterzogen und an der Hand von Weselsky's Analysen unsere Arbeit verificirt, indem ich den Vergleich mit denjenigen Verbindungen anstellte, welche von Krämer und mir noch nicht durchanalysirt sind, auf deren Natur wir aber schliessen können, und da ergiebt sich denn, dass Weselsky's Analysen oft ganz trefflich mit unseren Formeln übereinstimmen. Dass es nicht für alle Elemente der Fall ist kann nicht verwundern, denn, wären Weselsky's Bestimmungen sämmtlich richtig, so brauchte er sie ja jetzt nicht zu wiederholen.

Zunächst sei unser Hexanitroazoresorufin erwähnt, von dem wir aus Materialmangel und in Folge einer missglückten Verbrennung nur eine Stickstoffbestimmung anführen konnten. Weselsky liefert uns die fehlende Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

Berechnet für		Gefunden	
$C_{24}H_{10}(NO_2)_6N_2O_7$			
Hexanitroazoresorufin			
C	40.33	40.31	40.37 pCt.
H	1.3	0.8	0.96 »
N	15.65	17.8	— »
		15.79	— »
		Brunner u. Krämer      Weselsky.	

Es wurde mitgetheilt, dass wir die von Weselsky erhaltenen Reduktionsprodukte seiner sogenannten Tetraazoverbindungen noch nicht genügend untersucht haben, dass dieselben sich aber jedenfalls als Amidoazoresorcin, Amidoazoresorufin oder als Amidoderivate des Hydroazoresorufinäthers zu erkennen geben würden. Auch diese Annahme gestatten Weselsky's Analysen.

Wie durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Azoresorufin das Chlorhydrat des Hydroazoresorufinäthers entsteht, so wird bei derselben Reaction aus dem Hexanitroazoresorufin ein zwölffach amidirter Hydroazoresorufinäther entstehen, dessen 12 Amidogruppen mit 12 Molekülen Salzsäure ein Chlorhydrat  $C_{48}H_{18}(NH_2)_{12}N_4O_{13} \cdot H_{16} + 12HCl$  bilden werden:

Berechnet für		Von Weselsky als salzsaures Hydro-	
$C_{48}H_{18}(NH_2)_{12}N_4O_{13} \cdot H_{16} + 12HCl$		amidotetraazoresorufin aufgefasst	
Chlorhydrat des Amidohydro-		und bei der Analyse	
azoresorufinäthers		gefunden	
C	38.29	37.78	pCt.
H	4.6	4.15	»
N	14.8	16.5—16.6	»
Cl	28.3	27.9	»

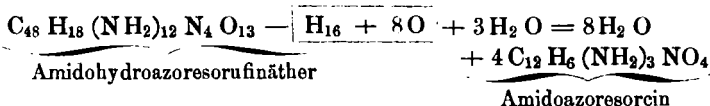


Der Bildung dieser Verbindung wird, als erstes Einwirkungsprodukt von Zinn und Salzsäure auf Nitroazoresorcin, diejenige eines unserem Tetrahydroazoresorufin entsprechenden Amidotetrahydroazoresorufins vorausgehen, dessen 6 Amidogruppen sich, wie das Endprodukt, mit 6 Molekülen Salzsäure zu einem Chlorhydrat vereinigen werden. Die Kohlenstoffbestimmung Weselsky's erlaubt diese Annahme, während die Wasserstoff- und Stickstoffbestimmungen allerdings grosse Differenzen aufweisen.

Berechnet für  
 $C_{24}H_{10}(NH_2)_6N_2O_7 \cdot H_4 + 6 HCl$   
 Chlorhydrat des Amidotetrahydroazoresorufins  
 C 38.0

Von Weselsky als salpetersaures Dihydrotetraazoresorcin betrachtet und bei der Analyse gefunden  
 38.27—38.6 pCt.

Wie durch Oxydation und unter dem Einfluss hydratisirender Agentien, wie z. B. verdünnte kaustische Alkalien, der Hydroazoresorufinäther zunächst in Azoresorufin und schliesslich in Azoresorcin zurück verwandelt wird, so wird auch der Amidohydroazoresorufinäther durch Einwirkung von Luft auf seine ammoniakalische Lösung Amidoazoresorcin, welches unserem Trinitroazoresorcin entspricht, geben:



Weselsky, der den Körper als Hydroimidotetraazoresorufin auffasst, fand Zahlen, welche, wieder mit Ausnahme des Stickstoffs, meine Annahme zulassen:

Ber. für $C_{12}H_6(NH_2)_3NO_4$	Gefunden von Weselsky	
C 52.17	51.7	52.5 pCt.
H 4.3	3.7	3.6 »
N 20.2	24.7	— »

Diese Umsetzung ist ein abermaliger Beweis für die früher von Weselsky zugegebene, jetzt aber wieder in Abrede gestellte und von Krämer und mir beobachtete Thatsache, dass hydratisirende Agentien den Azoresorufinäther in Azoresorufin und endlich in Azoresorcin umsetzen, eine Reaktion, von der man sich leicht überzeugen kann. Aus dem Hydroazoresorufinäther bereiten ja heutzutage Weselsky und Benedikt das Azoresorufin, diese Entstehung kann also wohl nicht ernstlich von den Herren bestritten werden. Lässt man verdünnte Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur auf Azoresorufin einwirken, so entsteht allmählig, beim Erhitzen jedoch schnell, Azoresorcin. Erwärmt man z. B. Azoresorufin mit verdünnter Kalilauge so lange, bis die Flüssigkeit sich mit der für Azoresorcin charakte-

ristischen Färbung blau färbt und dessen rothbraune Fluorescenz zeigt, und fügt dann noch warme concentrirte Salzsäure hinzu, so bildet sich wieder Azoresorufin; lässt man aber erkalten und versetzt mit verdünnter Salzsäure, so entsteht, nach abermaligem Uebersättigen mit einem Alkali wiederum die Färbung und Fluorescenz des Azoresorcins. Dem quantitativen Versuch stehen Schwierigkeiten entgegen, da es sehr schwer ist, den richtigen Punkt zu treffen, wo die Totalität des Azoresorufins in Azoresorcin zurückverwandelt ist; man geht leicht zu weit, dann bilden sich Schmierer, oder es ist durch ungenügende Einwirkung noch unverändertes Azoresorufin vorhanden. Auch der oben beschriebene Acetylazoresorufinäther wird durch Alkalien schnell in Azoresorufin zurückverwandelt.

Selbstverständlich werde ich den in vorstehenden Zeilen angeführten Vergleichen experimentell näher treten. Alles lässt voraussehen, dass direkte Versuche obige Betrachtungen im Wesentlichen bestätigen werden, und berechtigen mich Weselsky's eigene Zahlen, der weiteren Untersuchung mit Ruhe entgegen zu sehen. Dass ich diese Untersuchung noch nicht ausgeführt habe, hat leider seine guten Gründe. Mit Berufsgeschäften überhäuft, war ich bis vor kurzer Zeit auf mich allein zum weiteren Ausbau dieser Arbeit angewiesen, und musste die wenigen freien Augenblicke zur Beschaffung von Rohmaterial benutzen. Kraemer und ich hatten es uns zur Gewissenssache gemacht, unsere erste Arbeit nur auf völlig selbstbereitetes Material zu stützen und bin ich jetzt, wo ich mich nach fertiger Substanz umgesehen habe, nicht so glücklich wie Weselsky und Benedikt gewesen, denen die Herren Bindschedler und Busch in Basel grosse Mengen Azoresorcins und Azoresorufin darstellten. Auch ich habe mich an die Herren — wohl zu spät — gewendet und von Herrn Professor Gnehm, jener Firma angehörend, zur Antwort erhalten, dass sie keinen dieser Körper mehr vorrätzig haben, auch in nächster Zeit nicht wieder bereiten werden, und mir nur das Bromprodukt in Form von Handelswaare zur Verfügung stellen können.

Was nun dieses Bromprodukt anbetrifft, so können Weselsky und Benedikt weiter nicht begreifen, warum wir dasselbe gleichzeitig als Bromhydrat auffassen: »das geschieht offenbar nur um auch diese Produkte in die willkürlich aufgestellten Formeln zu pressen.« Allerdings nimmt, wie Weselsky und Benedikt anführen, durch den Eintritt von Halogenen (und auch anderer negativer Radikale B) der basische Charakter rasch ab. Wenn die Herren unsere Arbeit mit Aufmerksamkeit durchlesen wollen, so werden sie finden, dass wir diesem Umstand Rechnung zu tragen wissen, wie es aus den Versuchen, welche wir mit Di- und Trinitrokohlenwasserstoffen sowie mit Di- und Trinitrophenol anstellten, hervorgeht, und deren negative Resultate

wir als weiteren Beleg für unsere Constitutionsformeln anführten, nach welchen diese Phenolfarbstoffe nicht nach Art der Phtaleine entstehen. Auch bei den Bromderivaten haben wir das nicht aus den Augen verloren. Dieselben als Bromhydrate aufzufassen wird zunächst dadurch gerechtfertigt, dass concentrirte Salpetersäure und Silbernitrat schon bei gewöhnlicher Temperatur, verdünnte Salpetersäure bei gelindem Erwärmen Bromsilber ausfällen. Sodann beweisen das Trinitroazoresorcin und das Hexanitroazoresorufin, dass auf je 12 Atome Kohlenstoff und ein Atom Stickstoff leicht drei negative Gruppen in diese Phenolfarbstoffe eintreten und, da unsere Analysen sehr gut auf ein Hexabromazoresorufin-Bromhydrat stimmen, die Bromwasserstoffsäure-Reaktion thatsächlich eintritt, so fassten wir das Einwirkungsprodukt von Brom auf Azoresorufin in dem Sinne auf, und trägt diese Formel abermals dem Umstande Rechnung, dass durch Halogene der basische Charakter abgeschwächt wird, weil auf zwei Stickstoffatome nur ein Molekül Bromwasserstoffsäure kommt und nicht deren zwei, wie in den anderen Salzen der Azoresorcinderivate. Sollte übrigens ein eingehenderes Studium zeigen, — wer nie geirrt, hat nie gearbeitet — dass kein Bromhydrat vorliegt, so ergeben die Analysen wahrscheinlich ein Heptabromazoresorufin und kann dann unsere Formel einen höchst einfachen Zuschnitt erhalten ohne deshalb einer Zwangsjacke zu bedürfen. Dasselbe gilt von dem Dibromazoresorcinbromhydrat, auf dessen ungenügend stimmende analytischen Belege wir aufmerksam machten, und die sich wohl daraus erklären, dass die Azoresorcinderivate so leicht in Azoresorufinderivate übergehen.

Einen speziellen Vorwurf machen Weselsky und Benedikt noch Kraemer darüber, dass er den beim Erhitzen von *p*-Nitrotoluol mit Resorcin und concentrirter Schwefelsäure entstehenden Körper als einen Azoresorufindimethyläther auffasst. Wir sind auf denselben in unserer Mittheilung des näheren eingegangen und haben die Gründe hervorgehoben, welche uns veranlassten, den Körper als einen Dimethyläther zu betrachten.<sup>1)</sup> Das Auffallende dieser Bildung ist, so sagten wir, die Umwandlung der am Benzolkern haftenden Methylgruppen in Methoxylgruppen, nicht aber, wie Weselsky und Benedikt meinen, der Umstand, dass der Körper, trotzdem er keine Hydroxylgruppen mehr besitzt, in Alkalien sich löst. — Die Acetylderivate des Azoresorcins und Azoresorufins besitzen auch keine freien Hydroxylgruppen mehr und lösen sich dennoch in Alkalien, warum denn nicht der Dimethyläther? Werden nicht die Ester durch Alkalien verseift? Und, um nur an den Oxalsäuremethylester zu erinnern, giebt es nicht auch Ester, die sich sogar in Wasser lösen? Trotzdem gebe ich mich mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1869 und 1876.

dieser Erklärung nicht zufrieden und habe die Reaktion mit *p*-Nitrotoluol wieder aufgenommen; da dieses Gebiet mir gänzlich angehört, werden die Herren Weselsky und Benedikt auch wohl so freundlich sein, es mir zu überlassen.

Lausanne, im Februar 1885.

### 118. E. Ostermayer: Ueber die Chlormethylate des Pyridins und der Chinolinbasen.

(Eingegangen am 2. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Umstand, dass die Jodalkyle im Allgemeinen leichter zugänglich sind, als die entsprechenden Chloralkyle, mag es wohl zunächst veranlasst haben, dass die Chlormethylate dieser Basen noch so gut wie gar nicht dargestellt oder beschrieben worden sind.

Vor einigen Jahren erhielt ich durch Erhitzen von Chinolinchlorhydrat mit Methylalkohol unter Druck auf 180° einen Körper, welcher sich durch äusserst leichte Krystallisation auszeichnete und der mir deshalb den Anlass gab, eine grössere Anzahl dieser den Jodmethylaten analogen Verbindungen verschiedener Basen dieser Reihe darzustellen und näher zu untersuchen. Wenn diese Präparate auch kein bedeutendes wissenschaftliches Interesse bieten, so sind sie doch besonders wegen ihrer schönen Doppelverbindungen mit Chlorjod werth, weiter bekannt zu werden.

#### Pyridinchlormethylat, $C_5H_5NCH_3Cl + ?H_2O$ .

50 g ganz reines Pyridin von constantem Siedepunkt wurden mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und mit 30 g Methylalkohol im Rohr auf 180° während 10 Stunden erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren war fast kein Druck bemerkbar. Es wurde nun nochmals 10 Stunden lang auf 230° erhitzt. Nach dem Erkalten war der Röhreninhalt immer noch flüssig und fast farblos, dagegen zeigten die Röhren jetzt sehr starken Druck. Der überschüssige Methylalkohol wurde rasch verdampft, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst ergab jedoch keine Krystalle, sondern einen dicken Syrup, der erst nach 10 tägigem Stehen über Phosphorsäureanhydrid schöne, weisse, nadelförmige Krystalle abschied, die aber schon bei der geringsten Berührung mit einem Glasstab wieder zerflossen. Auch gegen andere Lösungsmittel verhielt sich die Verbindung nicht günstiger. Es war daher nicht