

**570. St. v. Kostanecki: Ueber nitrosirte Resorcinazofarbstoffe.**

[Vorgelegt der K. K. Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 20. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die beizenfärbenden Nitrosophenole zeichnen sich bekanntlich durch grosse Echtheit der mit ihnen erzielten Färbungen aus. Trotzdem wird in der Färberei nur das Dinitrosoresorcin in grösserem Maassstabe verwendet. Die beiden färbenden Nitrosonaphtole geben zwar brauchbare Töne, haben jedoch meines Wissens nach, aus mannigfachen Gründen nur eine beschränkte Verwendung gefunden.

Die Darstellung anderer beizenfärbenden Nitrosophenole erschien mir daher durchaus wünschenswerth, einmal, um die Zahl echter Farbstoffe zu vergrössern, ferner, um weiteres Beweismaterial für den vor Kurzem von mir <sup>1)</sup> aufgestellten Satz zu sammeln, dass die Nitrosophenole, wenn sie zugleich Orthochinonoxime sind, beizenfärbende Fähigkeit besitzen.

In dieser Absicht versuchte ich zunächst einige der schon bekannten Phenolfarbstoffe, vor allem die grosse Gruppe der Azofarbstoffe, durch Einführung einer Isonitrosogruppe in beizenfärbende Farbstoffe zu verwandeln. Der Versuch versprach am meisten Erfolg bei den Resorcinazofarbstoffen, da ja das Resorcin selbst von der salpetrigen Säure bekanntlich so ausserordentlich leicht angegriffen wird, dass selbst, wenn man nur ein Molekül Natriumnitrit auf ein Molekül Resorcin wirken lässt, sich doch gewöhnlich ein Dinitrosoderivat bildet. Es war also zu hoffen, dass die Resorcinmonoazofarbstoffe leicht von der salpetrigen Säure angegriffen werden würden, wobei nitrosirte Resorcinazofarbstoffe und zwar aller Erfahrung nach mit einer Orthochinonoximgruppe resultiren sollten.

Die angestellten Versuche bestätigten diese Vermuthung; beim Nitrosiren der Resorcinazofarbstoffe wurden Körper erhalten, die als nitrosirte Azofarbstoffe anzusehen sind.

**Nitroso-Phenylazoresorcin,  $C_6H_5N.NC_6H_2(O,NOH)OH$ .**

Diese Verbindung lässt sich mit der grössten Leichtigkeit und in quantitativer Ausbeute gewinnen, wenn man Phenylazoresorcin (1 Mol.) in verdünntem Alkali löst, Natriumnitrit (1 Mol.) hinzugefügt und das Gemisch in verdünnte Schwefelsäurelösung unter Kühlung und gutem Umrühren einfließen lässt.

Das Nitrosophenylazoresorcin scheidet sich hierbei als bräunlich rother, feinflockiger Niederschlag ab, der nach kurzer Zeit abfiltrirt

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3146.

und gut ausgewaschen wird. Es lässt sich gut aus Alkohol umkrystallisiren, von dem es beim Sieden ziemlich reichlich aufgenommen wird. Beim Erkalten krystallisiren glänzende bräunlichrothe Blättchen, die, im Capillarröhrchen erhitzt, bei 168° verpuffen. Dieselben wurden der Elementaranalyse unterworfen, welche ergab, dass in das Phenylazoresorcin nur eine Isonitrosogruppe eingetreten ist:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5N \cdot NC_6H_2(O, NOH)OH$
C	59.67	59.26 pCt.
H	4.09	3.70 »
N	17.43	17.28 »

Das Nitrosophenylazoresorcin ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem, leicht löslich in Benzol, noch leichter in Chloroform, sehr schwer löslich in Aether. Es löst sich leicht in Alkali mit braungelber Farbe; concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit olivengrüner Farbe auf. Es färbt, wie zu erwarten war, Beizen an, und zwar erzeugt es mit Eisenbeize intensive olivengrüne Färbungen. Analoge Farbstoffe wurden erhalten, wenn statt Anilin andere Amine mit Resorcin combinirt und die gebildeten Azokörper nitrosirt wurden. So wurden Farbstoffe dargestellt mit *o*- und *p*-Toluidin, dem Handelsxyloidin, Pseudocumidin, *m*- und *p*-Nitranilin, Amidoazobenzol und Naphthionsäure. Genauer untersucht wurde noch das

Nitroso-Pseudocumylazoresorcin  
 $C_6H_2(CH_3)_3N \cdot N \cdot C_6H_2(O, NOH)OH$ .

Zu seiner Darstellung wurde reines Pseudocumylazoresorcin (1 Mol.) in Alkali gelöst, ein Molecül Natriumnitrit hinzugesetzt und das Gemisch in verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Der Niederschlag wurde filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und aus Chloroform umkrystallisirt. Die so erhaltenen braunen Blättchen zersetzen sich über 190° und gaben bei der Analyse Zahlen, welche zu der Formel des Nitrosopseudocumylazoresorcins führen.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_3N \cdot N \cdot C_6H_2(O, NOH)OH$
C	63.62	63.16 pCt.
H	5.46	5.26 »

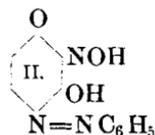
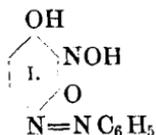
Dieser Farbstoff löst sich in Alkalien mit bräunlichgelber, in concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Farbe auf.

Reduction des Nitroso-Phenylazoresorcins. Um zu beweisen, dass diese Körper wirklich als nitrosirte Azokörper zu betrachten sind, wurde das Nitrosophenylazoresorcin mit Zinn und Salzsäure reducirt. Neben salzsaurem Anilin wurde ein salzsaures

Diamidoresorcin erhalten, welches ein schön krystallisirendes Sulfat gab, das sich als sehr geeignet für die Isolirung des Diamidoresorcins erwies. Um es von dem noch beigemengten Anilinsalz zu trennen, wurde das Sulfat in wenig siedendem Wasser gelöst und die heisse Lösung mit Alkohol versetzt. Beim Erkalten krystallisirte das Sulfat des Diamidoresorcins in Nadeln aus, welche, wie die Krystallwasserbestimmung ergab,  $1\frac{1}{2}$  Molecül Wasser enthielten.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$
H <sub>2</sub> O	10.22	10.29	10.19 pCt.

Denselben Krystallwassergehalt giebt nun Fitz <sup>1)</sup> für das Sulfat des Diamidoresorcins an, welches er durch Reduction des Dinitrosoresorcins erhalten hat. In der That hat sich beim directen Vergleich der beiden Diamidoresorcine ihre vollständige Identität ergeben. Da nun dem Dinitrosoresorcin die benachbarte <sup>2)</sup> Stellung der Substituenten zukommt, so muss auch das Nitrosophenylazoresorcin eine entsprechende Constitution besitzen. Theoretisch sind in diesem Falle zwei Formeln für diese Verbindung möglich, je nachdem die Isonitrosogruppe mit dem einen oder dem andern Hydroxyl des Resorcins die Chinonoximgruppe bildet.



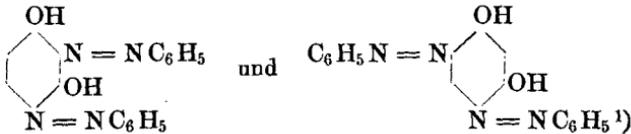
Welche dieser Formeln der in Rede stehenden Verbindung zukommt, lässt sich im Augenblicke nicht mit Sicherheit entscheiden; in jedem Falle aber ist das Nitrosophenylazoresorcin ein Orthochinonoxim. Ausserdem enthält es eine Isonitrosogruppe und eine Hydroxylgruppe in der Orthostellung, welche Atomgruppierung den Farbstoffen ebenfalls die Fähigkeit Beizen anzufärben verleiht.<sup>3)</sup> Wenn also die Theorie über beizenziehende Farbstoffe richtig ist, so müssen alle Nitrosoresorcinazofarbstoffe gebeizte Stoffe anfärben können. Wie bereits oben beim Nitrosophenylazoresorcin erwähnt wurde, steht der Versuch mit dieser Theorie im besten Einklang.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 631.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3139.

<sup>3)</sup> Das betreffende Beweismaterial wird dieser Mittheilung alsbald nachfolgen.

Es wurde noch der Versuch gemacht, in die beiden genauer bekannten Phenylidisazoresorcine



die Isonitrosogruppe auf die eben angegebene Weise einzuführen. Es zeigte sich aber, dass diese Verbindungen von der salpetrigen Säure unter diesen Umständen nicht angegriffen werden.

Der Eintritt einer Azogruppe scheint also immer ein Hydroxyl eines Phenols gegen salpetrige Säure reactionsträge zu machen. Dem-

gemäss wurde aus dem Oxyazobenzol  kein Nitrosoazo-

körper erhalten. Im Gegensatz hierzu liefert das von Weselsky und Benedikt<sup>2)</sup> beschriebene Phenylidisazophloroglucin, welches zwei Azogruppen und drei Hydroxyle besitzt, das Nitroso-Disazophloroglucin. Dasselbe verhält, sich tinctoriell dem Nitrosophenylazoresorcin durchaus analog.

#### Phenylazo-Nitrosoresorcin $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{N} \text{C}_6\text{H}_2(\text{O}, \text{NOH})\text{OH}$ .

Interessant war es festzustellen, wie sich bei der Beizfärberei isomere Nitrosoazoresorcinfarbstoffe verhalten würden. Zu einem solchen zu gelangen, schien dadurch möglich, dass man versuchte, erst die Isonitroso- und dann die Azogruppe in das Resorcinmolekül einzuführen, während bei der Darstellung des oben beschriebenen Nitrosophenylazoresorcins die Reihenfolge der substituierenden Gruppen die umgekehrte gewesen war. Es wurde also der Versuch gemacht, Diazobenzolchlorid auf Mononitrosoresorcin einwirken zu lassen. Die Paarung verläuft glatt, wenn man Nitrosoresorcin in Sodalösung löst und in die mit Eis gekühlte Flüssigkeit Diazobenzolchloridlösung einfließen lässt. Das sich ausscheidende dunkelgelbe Pulver wird am zweckmässigsten aus Alkohol umkrystallisirt. Es ist in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten in kleinen schimmernden goldgelben Blättchen. Der Schmelzpunkt liess sich nicht bestimmen, da sich die Substanz um  $225^\circ$  schwärzt und zersetzt. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche die Formel des Phenylazo-Nitrosoresorcins bestätigen.

<sup>1)</sup> s. d. folgende Mittheilung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 226.

	Gefunden	Berechnet für $C_6 H_5 N = N C_6 H_2(O, NOH) OH$
C	59.78	59.26 pCt.
H	4.20	3.70 »
N	17.21	17.28 »

Das Phenylazonitrosoresorcin löst sich in verdünnter Natronlauge mit rothgelber Farbe auf; concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit olivenbraun.

Reduction des Phenylazo-Nitrosoresorcins. Zur Reduction wurde metallisches Zinn und Salzsäure verwendet. Die entzinnete Lösung wurde fast zur Trockne eingedampft und der erhaltene Krystallbrei auf Porcellan gebracht. Dadurch wird das salzsaure Anilin, welches, da es leichter löslich ist, in der Mutterlauge bleibt, zum grössten Theil entfernt. Das Diamidoresorcin wurde in das schwefelsaure Salz übergeführt und dasselbe genauer untersucht. Es zeigte sich, dass es identisch mit dem benachbarten schwefelsauren Diamidoresorcin ist. Wie dieses krystallisirt es mit  $1\frac{1}{2}$  Molekül Wasser:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6 H_3(OH)_2(NH_2)_2 H_2 SO_4 + 1\frac{1}{2} H_2 O$
H <sub>2</sub> O	10.15	10.56	10.19 pCt.

Hiernach kommt also dem Phenylazonitrosoresorcin ebenfalls eine benachbarte Stellung der Substituenten zu. Seine Constitutionsformel lässt sich aber nicht genau angeben, da die Strukturformel des Mononitrosoresorcins noch nicht näher bekannt ist.<sup>1)</sup> Seine beizenfärbende Eigenschaft wird durch dieselbe Atomgruppierung wie beim Mononitrosoresorcin hervorgerufen. Es liefert hell olivengrüne Färbungen auf Eisenbeize, ist aber ein bedeutend schwächerer Farbstoff wie das isomere Nitroso-Phenylazoresorcin. Dieses Verhalten könnte man dadurch erklären, dass das Nitroso-Phenylazoresorcin, wie oben erwähnt wurde, ausser der tinctogenen<sup>2)</sup> Gruppe des Phenylazo-Nitrosoresorcins noch eine zweite besitzt.

Der erstere Farbstoff zeigt tinctoriell vorzugsweise den Charakter eines Nitrosophenols und verhält sich sehr ähnlich dem Dinitrosoresorcin, der letztere dagegen besitzt mehr den Charakter eines Azofarbstoffs, als eines Nitrosophenols. Dieser Vergleich der tinctoriellen Eigenschaften der beiden Farbstoffe ist um so interessanter, als sich dieselben in ihren übrigen Eigenschaften gerade umgekehrt verhalten.

Das Nitroso-Phenylazoresorcin erinnert in seinen Lösungsverhältnissen, der grossen Krystallisationsfähigkeit, durch das Gefärbtsein

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3147.

<sup>2)</sup> Diesen Namen schlage ich vor für diejenige Atomgruppierung, welche den Farbstoffen die Fähigkeit auf Beizen zu ziehen ertheilt.

der Krystalle an die Phenyl-disazoresorcine, während das Phenylazo-Nitrosoresorcin die Schwerlöslichkeit und geringe Krystallisationsfähigkeit des Dinitrosoresorcins theilt und seine Krystalle im Gegensatze zu seinem rothen Isomeren nur gelb gefärbt sind.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass nun die folgende Reihe von benachbarten Resorcinbiderivaten bekannt ist, welche durch die Einführung von Azogruppen oder Isonitrosogruppen in das Resorcinmolekül gebildet worden sind:

Azogruppe	}	ben. Phenyl-disazoresorcin <sup>1)</sup> .
Azogruppe		
Azogruppe	}	Nitroso-Phenylazoresorcin <sup>2)</sup> .
Isonitrosogruppe		
Isonitrosogruppe	}	Phenylazo-Nitrosoresorcin. <sup>2)</sup>
Azogruppe		
Isonitrosogruppe	}	Dinitrosoresorcin <sup>3)</sup> .
Isonitrosogruppe		

Mülhausen i./E. École de chimie.

#### 571. St. v. Kostanecki: Ueber die isomeren Phenyl-disazoresorcine.

(Eingegangen am 20. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wie ich vor einem Jahre gezeigt habe<sup>4)</sup>, kommt dem Dinitrosoresorcin und demnach auch dem daraus entstehenden Diamidoresorcin die benachbarte und nicht die früher angenommene symmetrische Stellung der Substituenten zu. Dasselbe Diamidoresorcin erhält man, wie ich in der vorstehenden Mittheilung nachgewiesen habe, auch bei der Reduction der Verbindungen, welche bei der Einführung einer Azogruppe und einer Isonitrosogruppe in das Resorcin entstehen, in denen also ebenfalls die substituierenden Gruppen in Nachbarstellung zu einander sich befinden.

Anders und mannigfaltiger gestalten sich die Stellungsverhältnisse, wenn zwei Azogruppen in das Resorcinmolekül eintreten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 880; XX, 3137; vgl. die folgende Mittheilung.

<sup>2)</sup> Diese Mittheilung Seite 3109.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VIII, 631; XX, 3137.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XX, 3133.