

der Krystalle an die Phenyl-disazoresorcine, während das Phenylazo-Nitrososorcine die Schwerlöslichkeit und geringe Krystallisationsfähigkeit des Dinitrososorcins 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-disazoresorcine ¹⁾ .
Azogruppe		
Azogruppe	}	Nitroso-Phenylazoresorcine ²⁾ .
Isonitrosogruppe		
Isonitrosogruppe	}	Phenylazo-Nitrososorcine. ²⁾
Azogruppe		
Isonitrosogruppe	}	Dinitrososorcine ³⁾ .
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 habe⁴⁾, kommt dem Dinitrososorcine und demnach auch dem daraus entstehenden Diamidoresorcine die benachbarte und nicht die früher angenommene symmetrische Stellung der Substituenten zu. Dasselbe Diamidoresorcine 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.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 880; XX, 3137; vgl. die folgende Mittheilung.

²⁾ Diese Mittheilung Seite 3109.

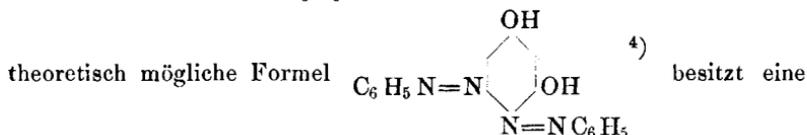
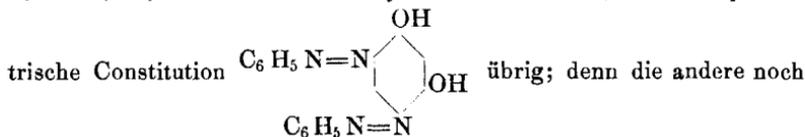
³⁾ Diese Berichte VIII, 631; XX, 3137.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 3133.

Es war nämlich von Liebermann und mir¹⁾ bei der Darstellung des Phenylazoresorcins als Nebenproduct eine Disazoverbindung (γ -Phenylidisazoresorcin) isolirt worden, in welcher, wie ich bereits mitgetheilt habe²⁾, die substituierenden Gruppen benachbart zu einander stehen.

Andererseits hat aber Wallach³⁾ bei der Einführung einer zweiten Azogruppe in das Phenylazoresorcin als Hauptproduct ein isomeres (α) Phenylidisazoresorcin erhalten, neben einer kleinen Menge eines Azokörpers, welchen dieser Forscher, der Analyse nach, ebenfalls als Phenylidisazoresorcin (β) anspricht.

Nachdem nun die Constitution des benachbarten Phenylidisazoresorcins festgestellt worden war, blieb für das Wallach'sche (α) Phenylidisazoresorcin, wenn es in der That ein nach dem Schema $C_6H_2R_2(OH)_2$ constituirtes Phenylidisazoresorcin ist, nur die symmetrische Constitution



Azogruppe (bei unbesetzter Para- und Orthostellung) in Metastellung zu den Hydroxylen, was nach unseren bisherigen Erfahrungen sehr unwahrscheinlich ist.

Um die allerdings sehr wahrscheinliche Wallach'sche Annahme, dass sein α -Phenylidisazoresorcin zwei Azogruppen in dem Resorcinkerne besitzt, streng zu beweisen, wurde es mit Zinn und Salzsäure reducirt. Es zeigte sich, dass es glatt in Anilin und in ein Diamidoresorcin gespalten wird, welches, da es von dem benachbarten Diamidoresorcin verschieden, symmetrischen Bau besitzen dürfte.

In der That sind augenblicklich alle noch möglichen Zweifel betreffs seiner Constitutionsformel gehoben, seitdem es den Hrn. Nietzki und Schmidt⁵⁾ gelungen ist, dieses Diamidoresorcin in

1) Diese Berichte XVII, 880.

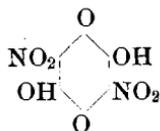
2) Diese Berichte XX, 3136.

3) Diese Berichte XVI, 2816.

4) Diese Formel würde für das nur in sehr geringer Menge auftretende β -Phenylidisazoresorcin übrig bleiben; kann jedoch als dessen Formel nicht gelten, da die Reductionsproducte des β -Phenylidisazoresorcins unbekannt sind.

5) Diese Berichte XXI, 2374.

Dioxychinon und alsdann in Nitranillsäure



überzu-

föhren.

Symmetrisches Diamidoresorcin, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2(\text{OH})_2$.

Die Isolirung des symmetrischen Diamidoresorcins geschah auf die in der vorstehenden Mittheilung beim benachbarten Diamidoresorcin angegebene Weise.

Sehr charakteristisch für das symmetrische Diamidoresorcin ist sein Sulfat. Ueberhaupt sei hier hervorgehoben, dass sich die Sulfate ganz vorzüglich zur Reindarstellung und zur Charakterisirung der Diamidoresorcine eignen.

Das Sulfat des symmetrischen Diamidoresorcins ist bedeutend schwerer löslich als dasjenige des benachbarten Diamidoresorcins. Es krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in Nadeln, welche bei 105° zwei Molekül Krystallwasser verlieren.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
H_2O	13.22	13.15	13.13 pCt.

Das Sulfat des benachbarten Diamidoresorcins erleidet dagegen, wie bereits Fitz gefunden hat, nur einen Wasserverlust von 10 pCt., welcher $1\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser entspricht.

Eine weitere bequeme Unterscheidungsart der beiden isomeren Diamidoresorcine giebt ihr Verhalten gegen verdünnte Eisenchloridlösung.

Die symmetrische Verbindung färbt sich mit diesem Reagens fuchsinroth, das benachbarte dagegen blau.

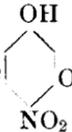
Einige Eigenschaften des symmetrischen Diamidoresorcins deuteten darauf hin, dass es identisch mit dem von Typke¹⁾ beschriebenen Isodiamidoresorcin (erhalten aus einem Dinitroresorcin) sein könnte. Typke erwähnt nämlich bei der Beschreibung seiner Verbindung die fuchsinrothe Färbung mit Eisenchlorid, ferner hebt er die Schwerlöslichkeit ihres Chlorhydrats und die Bildung eines Imidkörpers mit Oxydationsmitteln hervor. Alle diese Eigenschaften besitzt auch das obige Diamidoresorcin. Um aber die Identität sicher zu beweisen, wurde das Isodiamidoresorcin von Typke nach seinen Angaben dargestellt und alsdann in das Sulfat übergeführt. Es gab dasselbe schwer lösliche Salz, das bei 105° getrocknet, denselben Wasserverlust,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 552.

wie das aus dem symmetrischen Phenylidisazoresorcin dargestellte Diamidoresorcin, erlitt.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OH)_2(NH_2)_2H_2SO_4 + 2H_2O$
H_2O	13.26	13.13 pCt.

Hiernach kommt also dem sogenannten Isodinitroresorcin ebenfalls

die symmetrische Constitutionsformel  zu.

Darstellung der isomeren Phenylidisazoresorcine.

Nachdem die Constitution der beiden isomeren Phenylidisazoresorcine ermittelt war, entstand die Frage, welchem Umstande das benachbarte Phenylidisazoresorcin seine Entstehung verdankt, wenn es sich als Nebenproduct bei dem vom Typke¹⁾ und von Liebermann und mir²⁾ eingeschlagenen Darstellungsverfahren des Phenylazoresorcins bildet. Die Feststellung der wahren Ursache erschien für die Kenntniss der Azoverbindungen von Wichtigkeit, da hier der bisher nur ausnahmsweise constatirte³⁾ Fall vorlag, dass die Azogruppe bei unbesetzter Parastellung in die Orthostellung eingreift.

Die angestellten Versuche ergaben bald die Bedingungen, unter welchen die zweite Azogruppe entweder regelrecht in die Parastellung zum Hydroxyl eintritt, oder abnorm die Orthostellung besetzt.

Der Grund für dieses wechselnde Verhalten der Azogruppen liegt in der Art des bei der Reaction vorhandenen Alkalis. Es gelingt, den Process nach Belieben in der einen oder in der anderen Richtung verlaufen zu lassen, wenn man in folgender Weise verfährt.

Setzt man zu einer fertig diazotirten Lösung von 2 Molekülen Anilin 1 Molekül Resorcin hinzu und giesst das Gemisch in verdünntes überschüssiges Alkali ein, so entsteht das symmetrische Phenylidisazoresorcin, welches von Wallach bei der successiven Einwirkung von 2 Molekülen Diazobenzolchlorid auf 1 Molekül Resorcin in alkalischer Lösung erhalten wurde.

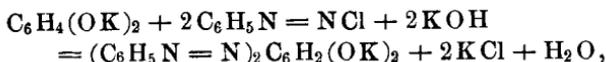
Trägt man aber das Gemisch von 2 Molekülen Diazobenzolchlorid und von 1 Molekül Resorcin in eine Lösung von Natriumacetat oder in Sodalösung ein, so entsteht das isomere benachbarte Phenylidisazoresorcin.

¹⁾ Diese Berichte X, 1577.

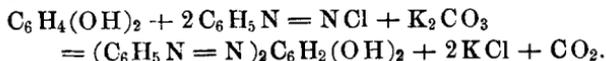
²⁾ l. c.

³⁾ Friedländer, Fortschritte der Theerfabrikation S. 345; Will, diese Berichte XX, 1121.

Die Bildung der isomeren Disazoverbindung verläuft also nach der Gleichung:



diejenige der benachbarten Disazoverbindung dagegen gemäss der Gleichung:



Dieser Befund giebt uns eine ergiebige Darstellungsmethode des bisher nur als Nebenproduct auftretenden benachbarten Phenyl-disazoresorcins an die Hand.

Man verfähre folgendermaassen:

2 Moleküle Anilin werden in 5 Molekülen verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natriumnitritlösung diazotirt. Sobald man sich mit Jodkaliumstärkepapier überzeugt hat, dass alles Anilin vollständig diazotirt und dass keine salpetrige Säure im Ueberschusse ist, setzt man eine Lösung von 1 Molekül Resorcin zu der Diazolösung hinzu. Man trägt nun das Gemisch in eine verdünnte Soda- oder Natriumacetatlösung ein, lässt die Reactionsmasse einige Zeit unter häufigem Umrühren stehen, bis eine abfiltrirte Probe bei Resorcinzusatz keinen Niederschlag mehr giebt, bis also alles Diazobenzolchlorid auf das Resorcin eingewirkt hat¹⁾, filtrirt alsdann den Niederschlag ab, der nun ausgewaschen, getrocknet und aus Chloroformalkohol umkrystallisirt wird.

Die Eigenschaften dieses Körpers und seine Unterscheidungsmerkmale von der isomeren Verbindung sind bereits in der oben erwähnten Arbeit von Liebermann und mir angegeben.

Daselbst ist auch die eigenthümliche Geschichte dieses Körpers, wonach er bei Einhaltung derselben Vorschrift einmal erhalten wurde, ein andermal wieder nicht, erwähnt, welche nun ihre Erklärung findet.

Das Resorcin bildet nämlich sehr leicht Disazoverbindungen, eine Eigenschaft, die mit der leichten Aufnahme zweier Isonitrosogruppen sehr wohl zu vergleichen ist. Es kann deshalb bei der Darstellung des Phenylazoresorcins, je nach den Copulationsbedingungen, die eine oder die andere Disazoverbindung entstehen, wenn Diazobenzolchlorid, auch nur für kurze Zeit, im Ueberschusse gegenüber dem Resorcin vorhanden ist. Um also die Bildung dieser Nebenproducte zu vermeiden, wäre bei der Darstellung des Phenylazoresorcins durch

¹⁾ Bei Anwendung von Natriumacetat bleibt meist etwas Diazobenzolchlorid unangegriffen; man erhält aber in diesem Falle die Azoverbindung nach einmaligem Umkrystallisiren aus Chloroformalkohol in ganz vorzüglicher Reinheit.

mechanisches Mischen für die möglichst gleichmäßige Vertheilung eines Moleküls Diazobenzolchlorids auf ein Molekül Resorcin Sorge zu tragen. Dies darf man umsomehr nicht aus dem Auge verlieren, wenn man in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung arbeitet, wo die Farbstoffbildung langsam erfolgt und wo man das Gemisch der Diazolösung und des Resorcins längere Zeit stehen lässt.

Folgendes Darstellungsverfahren des Phenylazoresorcins wäre also dem in der Literatur so häufig empfohlenen Arbeiten in neutraler Lösung vorzuziehen.

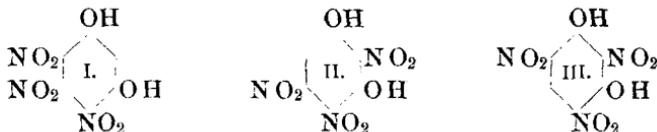
1 Molekül salzsaures Anilin wird diazotirt und zu der fertig diazotirten Lösung 1 Molekül Resorcin hinzugesetzt. Dieses Gemisch trägt man in verdünntes überschüssiges Alkali in dünnem Strahle unter gutem Umrühren ein. Sobald alles eingetragen ist, wird das Phenylazoresorcin mit einer Säure ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man kann auf diese Weise leicht die theoretische Ausbeute an Monophenylazoresorcin erhalten.

Mülhausen i/E. École de chimie.

572. St. v. Kostanecki und Boleslaw Feinstein: Zur Constitution der Styphninsäure.

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

Alle drei für ein Trinitroresorcin theoretisch möglichen Formeln



hat man bereits nacheinander für die Styphninsäure vorgeschlagen.

Die Formel I. wurde von Bantlin¹⁾, alsdann von Benedikt²⁾ der Styphninsäure zuertheilt, die Formel II. hat Henriques³⁾ in Vorschlag gebracht und endlich wurde die dritte Formel von Nölting und Collin⁴⁾ aufgestellt. Die beiden letztgenannten Forscher sind zu dieser Formel durch die Anwendung der Laubenheimer'schen

¹⁾ Diese Berichte XI, 2104.

²⁾ Diese Berichte XVI, 668.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 342.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 260.