

539. R. Nietzki, August Dietze und H. Mäckler<sup>1)</sup>: Ueber  
Weselsky's Resorcinfarbstoffe.

(Eingegangen am 13. November.)

Im Jahre 1872 lehrte Weselsky zwei merkwürdige Körper kennen, welche sich bei der Einwirkung salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure auf Resorcin bilden, und von dem Entdecker mit den Namen »Diazoresorcin« und »Diazoresorufin« belegt wurden. Die schöne Färbung und wunderbare Fluorescenz, welche die Körper namentlich in alkalischer Lösung zeigten, war wohl geeignet, das Interesse der Chemiker in hohem Grade auf dieselben hinzulenken. Die Substanzen wurden zuerst von Weselsky<sup>2)</sup> analysirt und beschrieben. Später hat derselbe ihre Untersuchung in Gemeinschaft mit R. Benedikt<sup>3)</sup> fortgesetzt. Nachdem im Jahre 1880 ein Bromderivat des Diazoresorufins von der Firma Bindschedler & Busch<sup>4)</sup> in Basel patentirt und unter dem Namen »fluorescirendes Blau« in den Handel gebracht worden war, veröffentlichten H. Brunner<sup>5)</sup> und C. Krämer eine Untersuchung der betreffenden Körper, deren Resultate mit denen von Weselsky und Benedikt in starkem Widerspruch standen.

Von letzteren Forschern<sup>6)</sup> erschien darauf eine Entgegnung, in welcher dieselben ihre alten Formeln zwar nicht mehr aufrecht hielten, diejenigen von Brunner und Krämer aber für ebenso unrichtig erklärten. Im Uebrigen beschränkten sich Weselsky und Benedikt auf die Mittheilung von analytischem Material, und stellten weitere Arbeiten in Aussicht.

Die bald darauf von Brunner verfasste, etwas gereizte Erwiderung, brachte sachlich nichts neues, am allerwenigsten scheint sie geeignet Klarheit über den Gegenstand selbst zu verbreiten. In den meisten Lehr- und Handbüchern finden wir seit dieser Zeit die Weselsky'schen und die Brunner'schen Formeln neben einander gestellt, dazu das übliche Fragezeichen.

Da somit die Bruttozusammensetzung der Körper nicht einmal

---

<sup>1)</sup> Die nachstehende Arbeit habe ich vor einem Jahre in Gemeinschaft mit Hrn. A. Dietze begonnen, und nach dem Fortgange desselben mit Hrn. Mäckler weitergeführt. Hr. Dietze hat Diazoresorcin und Diazoresorufin und einen Theil seiner Derivate analysirt und durch Darstellung einer reichlichen Menge von Ausgangsmaterial die Fortsetzung der Arbeit wesentlich erleichtert.  
R. Nietzki.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 162, 273.

<sup>3)</sup> Wiener Monatshefte 1, 889.

<sup>4)</sup> Deutsches Reichs-Patent No. 14622 vom 30. December 1880.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XVII, 1847.

<sup>6)</sup> Wiener Monatshefte 5, 605.

als festgestellt betrachtet werden kann, und die Strukturformeln Brunner's wohl ebensowenig den Beifall der Fachgenossen gefunden haben, als die von Weselsky 12 Jahre früher aufgestellten, so beschlossen wir die Untersuchung von Neuem aufzunehmen.

Hr. Dr. Benedikt, mit welchem sich der Eine von uns dieserhalb in Verbindung setzte, hat uns in liebenswürdigster Weise die Bearbeitung dieses Gebietes abgetreten.

Das Resultat dieser Untersuchung ist im Sinne der von Weselsky und Benedikt in ihrer letzten Publication ausgesprochenen Ansicht ausgefallen: dass nämlich die von Brunner und Krämer aufgestellten Formeln ebenso wenig richtig sind als diejenigen von Weselsky.

Dagegen stimmen die zuletzt von Weselsky und Benedikt mitgetheilten analytischen Resultate mit den von uns erhaltenen, sowie mit unseren theoretischen Anschauungen grösstentheils überein, während sich in den umfangreichen Publicationen von Brunner und seinen Mitarbeitern kaum eine einzige neue Thatsache findet, die wir voll und ganz bestätigen können!

Brunner und Krämer haben die von Weselsky aufgestellten Namen Diazo-resorcin und Diazo-resorufin in Azoresorcin und Azoresorufin umgeändert. Dem (wohl berechtigten) Einwand von Weselsky und Benedikt, dass die Körper ebenso wenig Azoverbindungen wie Diazoverbindungen sind, begegnet Brunner mit der Erklärung, dass er mit der alten Nomenclatur nicht völlig habe brechen wollen, eine rationelle Nomenclatur aber bis zu der Zeit verschiebe, in der das Gebiet hinreichend durchforscht sein werde.

Eine Aenderung der Namen ist wohl umsomehr nothwendig, als sowohl »Diazo-resorcin« wie »Azoresorcin« leicht zu Verwechslungen Anlass geben können! Mit letzterem Namen wäre z. B. ein in der Resorcinstellung vierfach hydroxylirtes Azobenzol zu bezeichnen.

Wir möchten deshalb vorschlagen, die Körper schlechtweg mit Trivialnamen zu bezeichnen. Für das Diazo-resorufin ist ein solcher nicht schwer zu finden: man lasse einfach Diazo- fort und nenne den Körper Resorufin! Für das Diazo-resorcin möchten wir den Namen Resazurin vorschlagen, welcher in derselben Weise an die blaue Farbe erinnert, wie Resorufin an die rothe.

Eine rationelle Nomenclatur hat einerseits den Fehler, dass sie immer nur dem für den Augenblick herrschenden Standpunkte der Theorie entspricht, andererseits führt sie häufig zu unschön und barbarisch klingenden Namen.

#### Resazurin (Weselsky's Diazo-resorcin).

Nach der zuletzt angegebenen Vorschrift von Weselsky und Benedikt stellten wir diesen Körper dar, indem wir zu einer Lösung von 10 Theilen Resorcin in 500 Theilen Aether 8 Theile rothe

rauchende Salpetersäure setzten und das Gemisch 2 Tage in der Kälte stehen liessen. Wir haben an dieser Vorschrift kaum etwas zu verbessern gefunden, ebensowenig wie es uns bis jetzt gelungen ist, eine andere Bildungsweise des Körpers zu beobachten. Die einzige Modifikation die wir trafen, war, dass die Resorcinlösung vor dem Eintropfen der Säure in einer Kältemischung auf  $-5$  bis  $-8^{\circ}$  abgekühlt, und letztere zuvor mit einem Theil des Aethers verdünnt worden war. Die Menge der ausgeschiedenen Krystalle betrug so ca. 75 pCt. des angewandten Resorcins.

Mit Bezug auf die Reinigung des Körpers haben wir jedoch einen neuen Weg eingeschlagen. Derselbe fusste auf der Beobachtung, dass sowohl das Resazurin, als auch das gleichzeitig entstehende Resorufin, durch die Behandlung mit Alkalicarbonaten in die ziemlich beständigen gut krystallisirenden Alkalisalze übergehen, während sie durch kaustische Alkalien sehr schnell zersetzt werden.

Das aus der ätherischen Lösung abgeschiedene Gemisch von Resazurin und Resorufin wurde mit Wasser gewaschen und darauf mit einer ziemlich concentrirten warmen Sodalösung angerieben.

Nach einigem Stehen erstarrt das Product zu einem Brei von cantharidenglänzenden Krystallen des Resazurinnatriums, während das leichter lösliche Salz des Resorufins in Lösung bleibt. Man saugt ab, löst die Krystalle in heissem Wasser und versetzt die Lösung noch warm mit soviel concentrirter Sodalösung, dass sie eben anfängt Krystalle auszuscheiden. Mit dem auskrystallisirenden Salz wird diese Procedur so lange wiederholt, bis die Mutterlauge die fast rein blaue Farbe des Resazurins, frei von dem durch das Roth des Resorufins veranlassten Rothviolett zeigt.

Das Resazurinnatrium krystallisirt in centimeterlangen grün-glänzenden Nadeln, welche sich ziemlich leicht in reinem Wasser, und schwierig in Soda- oder Kochsalzhaltigem lösen. Die Lösung ist in dünnen Schichten fast rein blau gefärbt, und zeigt, namentlich wenn sie mit etwas Weingeist versetzt wurde, eine prachtvolle ziegelrothe Fluorescenz.

Für die Analyse wurde das Salz durch Abwaschen mit Wasser von dem Natriumcarbonat befreit, wobei allerdings der grösste Theil in Lösung geht. Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit einer Säure, so fällt das Resazurin in kleinen gelbbraunen Krystallnadeln aus, während der Mutterlauge eine gelblich rothe Färbung zukommt. Das freie Resazurin krystallisirt aus Eisessig, oder besser Essigäther, in kleinen grünschillernden Prismen, welche nicht unzeretzt schmelzen.

Die Analysen des Körpers stimmten in sofern mit den von Brunner und Krämer erhaltenen Resultaten überein, als sie bewiesen, dass Ersterer neben 12 Kohlenstoffatomen 1 Stickstoff- und

4 Sauerstoffatome im Molekül enthielt. Die niedrigeren Wasserstoffzahlen führten jedoch zu der Formel  $C_{12}H_7NO_4$ , gegenüber der von Brunner und Krämer aufgestellten:  $C_{12}H_9NO_4$

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	62.88	62.85	63.07	—	— pCt.
H	3.05	3.07	3.23	—	— »
N	6.12	—	—	6.53	6.65 »

Weselsky hat für die Substanz die Formel  $C_{18}H_{12}N_2O_6$  aufgestellt, welche einen erheblich höheren Stickstoffgehalt, nämlich 7.9 pCt. voraussetzt.

Das Resazurin zeigt concentrirten Säuren gegenüber den Charakter einer sehr schwachen Base, mit concentrirter Salzsäure entsteht eine Lösung, welche schnell zu einem Krystallbrei des schwer durch Wasser zersetzlichen Chlorhydrats erstarrt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe.

Alkalien gegenüber verhält es sich, wie eine einbasische Säure. Der Umstand, dass es durch überschüssiges Alkalihydrat sehr rasch unter Ammoniakentwicklung zersetzt wird, ist wohl die Ursache, dass weder Weselsky und Benedikt noch Brunner und Krämer Salze desselben dargestellt haben.

Die Analyse des oben beschriebenen Natriumsalzes führte zu der Formel:  $C_{12}H_6NO_4Na$

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	57.37	57.42	57.81	—	— pCt.
H	2.38	2.20	2.63	—	— »
Na	9.16	—	—	8.77	9.18 »

Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit Chlorbaryum, so scheiden sich braunschillernde Nadeln des schwerlöslichen Baryumsalzes aus, dessen Analyse einen der Formel  $(C_{12}H_6NO_4)_2Ba$  entsprechenden Baryumgehalt ergab:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ba	23.10	23.69	23.58 pCt.

Silbernitrat erzeugt in der Lösung des Natriumsalzes einen flockigen voluminösen Niederschlag des Silbersalzes.

### Resazurin-Aethyläther.

Das oben erwähnte Silbersalz wurde im trockenen Zustande möglichst fein mit Alkohol angeschlemmt, die Flüssigkeit mit überschüssigem Jodäthyl versetzt und so lange am Rückflusskühler gekocht, bis sich das dunkel gefärbte Silbersalz völlig in hellgelbes Jodsilber verwandelt hatte. Die abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit schied

schon bei geringer Abkühlung lange dunkelrothe Nadeln des Aethyläthers aus, welcher durch Abwaschen mit verdünnter Soda-lösung von etwa vorhandenem Resazurin befreit, und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz führte zu der Formel:  $C_{12}H_6NO_4C_2H_5$ .

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	65.37	65.15	65.61	
H	4.28	4.04	4.29	»

Der Resazurinmonoäthyläther schmilzt bei 215°.

### Monacetyl-Resazurin.

Weselsky und Benedikt erhielten durch Kochen des Resazurins mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das unten beschriebene Acetylresorufin.

Durch gemässigte Acetylrirung gelang es uns, auch ein Acetyl-derivat des Resazurins darzustellen.

Uebergiesst man ein Gemisch von gleichen Theilen Resazurin-natrium und entwässertem Natriumacetat mit 12—15 Theilen Essig-säureanhydrid und erwärmt auf dem Wasserbade, so geht die anfangs violettrothe Farbe des Gemisches in Gelbroth über, und nach dem Eingiessen in Wasser erhält man eine rothe Krystallmasse.

Der so entstandene Körper krystallisirt mit Alkohol in centimeter-langen rubinrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 222°. Obwohl dieser Schmelzpunkt dem des Acetylresorufins sehr nahe liegt, unterscheidet sich der Körper von diesem durch die rothe Farbe, vor allem aber durch die Eigenschaft, dass beim Erwärmen mit Sodalösung blaues Resazurin entsteht, während Acetylresorufin zu Resorufin verseift wird, das durch seine rothe Farbe leicht kenntlich ist.

Die Analyse führte zu der Formel:



	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	61.99	62.03	—	
H	3.32	3.58	—	»
N	5.16	—	5.36	»

Kocht man das Gemisch von Resazurin, Natriumacetat und Essig-säureanhydrid längere Zeit, wie dieses Weselsky und Benedikt ge-than haben, so entsteht vorzugsweise Acetylresorufin, bei sehr langer und energischer Behandlung mag es auch gelingen, ein völlig unkrystallisirbares Product zu erzeugen, wie es Brunner und Krämer beschrieben und analysirt haben.

## Tetrabrom-Resazurin.

Weselsky und Benedikt erhielten durch Bromiren des Resazurins einen blauen Farbstoff, den sie, zum Unterschied von dem fluorescirenden Bromresorufin, mit dem Namen des nichtfluorescirenden Blaus belegten. Wir stellten die Substanz dar, indem wir eine Lösung von Resazurinnatrium mit alkalischer Bromlösung versetzten und darauf ansäuerten. Es stellte sich bald heraus, dass zur vollständigen Bromirung 8 Bromatome für 1 Mol. Resazurin nöthig waren, ein Ueberschuss dagegen nicht mehr absorbirt wurde. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass der Körper ein Tetrabromderivat sei.

Wir stellten das Natronsalz der Verbindung dar, welches sich in heissem, verdünnten Alkohol mit blauer Farbe löst und daraus in kleinen grünglänzenden Nadeln krystallisirt.

Der niedrige Bromgehalt liess vermuthen, dass der bei 100° getrocknete Körper Krystallwasser zurückhält. Der hohe Wasserstoffgehalt bestätigte diese Annahme. Dem Salz kommt eine der Formel  $C_{12}H_2Br_4NO_4Na + 2H_2O$  entsprechende Zusammensetzung zu.

	Berechnet	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
C	23.88	24.24	—	—	—	pCt.
H	0.99	1.45	—	—	—	»
Br	53.06	—	52.93	53.42	—	»
Na	3.81	—	—	—	3.68	»

Durch Reductionsmittel wird diese Substanz, wie schon Weselsky und Benedikt fanden, in das fluorescirende Tetrabromresorufin verwandelt. Der von Weselsky und Benedikt in dem Kaliumsalz gefundene Kalium-, Stickstoff- und Bromgehalt stimmt ebenfalls auf die Formel  $C_{12}H_2Br_4NO_4K + 2H_2O$ .

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
Br	52.89	52.88	52.18	pCt.
K	6.44	6.15	6.73	»
N	2.31	2.83	—	»

Brunner und Krämer erhielten das gebromte Resazurin als cantharidengrüne glänzende Masse und bezeichnen dasselbe als Bromhydrat des Dibromazoresorzins von der Formel:  $C_{12}H_7Br_2NO_4HBr$ .

Wir haben schliesslich noch einen Körper untersucht, welchen Weselsky und Benedikt durch Erhitzen von Resazurin mit Acetylchlorid in zugeschmolzenen Röhren darstellten. Diese Substanz enthält Chlor und ist ein Acetylderivat, denn sie giebt beim Verseifen mit Alkalien Essigsäure ab. Brunner und Krämer berechneten mit ihren Analysen die Formel:  $C_{12}H_9Cl_2NO_3$  und schlossen daraus, dass der Körper kein Acetylderivat sei.

Der Körper krystallisirt aus Eisessig in goldgelben Blättchen, ist aber, wie die vielen unter sich abweichenden Analysen verschiedener Darstellungen zeigen, keine einheitliche Substanz. Wenn man in Betracht zieht, dass Resazurin mit Essigsäureanhydrid sich schliesslich in Acetylresorufin verwandelt, wobei es auf Kosten eines Theils der Substanz reducirt wird, so liegt die Vermuthung nahe, dass sich hier ein Chlorderivat dieses Körpers bildet, ähnlich wie aus Chinon und Acetylchlorid gechlortes Diacetylhydrochinon entsteht. Dass hier aber die Chlorirung nicht auf der ersten Stufe stehen bleibt und sich ein Gemisch von mehreren Chlorderivaten bildet, hat wohl nichts Auffallendes.

Ein Gemisch von verschiedenen Chlorderivaten des Resorufins ist wohl auch das Product, welches beim Erhitzen von Resazurin mit concentrirter Salzsäure entsteht und von Brunner und Krämer brutto analysirt wurde.

Brunner giebt an, dass Resazurin sich beim Stehen von Nitrosoresorcin und Resorcin in verdünnter Schwefelsäure bildet, bringt aber für diese an verschiedenen Stellen seiner Abhandlung ausgesprochene Behauptung keinerlei Belege bei. Eine solche Bildung des Körpers wäre von theoretischem Interesse und mit unsern Anschauungen über die Constitution desselben durchaus vereinbar. Leider können wir auch diese Beobachtung Brunner's nicht bestätigen. Der entstehende Körper löst sich zwar wie das Resazurin mit blauer Farbe in Alkalien, ist aber mit diesem nicht identisch. Seine Schwefelsäurelösung ist blau, die des Resazurins roth gefärbt. Reducirt man die alkalische Lösung mit Zinkstaub, so färbt sie sich an der Luft durch Oxydation wieder blau, während das Resazurin bei dieser Behandlung in rothes Resorufin übergeht. Der Körper scheint vielmehr identisch mit dem Resorcinblau zu sein, welches Benedikt und Julius<sup>1)</sup> durch Zusammenschmelzen von Resorcin mit Natriumnitrit darstellten.

Ebensowenig können wir die Angabe von Brunner bestätigen, dass Resorufin sich beim Behandeln mit Alkalilauge in Resazurin umwandeln soll. Der entstehende blaue Farbstoff ist, wie Weselsky und Benedikt ganz richtig behaupteten, kein Resazurin.

#### Resorufin (Weselsky's Diazoresorufin).

Wie Weselsky und Benedikt zeigten, geht das Diazoresorcin (Resazurin) unter sehr verschiedenen Bedingungen in das Diazoresorufin (Resorufin) über, einen Körper, welcher sich durch die schön rosenrothe Farbe und prachtvolle Fluorescenz seiner alkalischen Lösung

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte 5, 534.

auszeichnet. Diese Umwandlung erfolgt beim blossen trocknen Erhitzen, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 210°, beim Erwärmen mit Bisulfidlösung, bei der Reduction mit Zinkstaub oder Eisen und nachheriger Oxydation an der Luft.

Resazurin und Resorufin geben dasselbe Reductionsproduct, welches sich in alkalischer Lösung an der Luft zu Resorufin oxydirt. Fügt man zu der blauen ammoniakalischen Resazurininlösung Zinkstaub, so wird dieselbe entfärbt, nimmt jedoch bei der Berührung mit Luft schnell die rothe Farbe und gelbrothe Fluorescenz der Resorufinlösung an.

Nach Brunner und Krämer ist das Resorufin ein Anhydrid, nach Weselsky und Benedikt ein Reductionsproduct des Resazurins.

Ausser den verschiedenen Bildungsweisen aus Resazurin, entsteht das Resorufin noch durch Erhitzen von Resorcin mit salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure, sowie von einer schwefelsauren Lösung gleicher Moleküle Resorcin und Nitrosoresorcin. (Bindschedler und Busch).

In beiden Fällen bildet sich zuerst ein Körper, welcher sowohl in concentrirter Schwefelsäure als auch in Alkalien mit blauer Farbe löslich ist, und erst beim längeren Erhitzen der schwefelsauren Lösung in Resorufin übergeht. Dieser Körper ist kein Resazurin, wie solches gelegentlich von Brunner behauptet wird, denn dieses ist in Schwefelsäure mit rother Farbe löslich. Brunner und Krämer erhielten das Resorufin ausserdem beim Erhitzen von Resorcin mit Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure auf 170°. Wir haben den Farbstoff auch auf diesem Wege erhalten, jedoch nur in sehr geringer Quantität und in sehr wenig reinem Zustande.

Wir stellten das Resorufin einerseits durch Erwärmen von frisch ausgefälltem Resazurin mit Natriumbisulfidlösung dar, andererseits suchten wir den Körper aus den Mutterlaugen der Resazurindarstellung zu gewinnen.

Letztere wurden nach dem Auskrystallisiren des Resazurinnatriums mit einer concentrirten Potaschelösung versetzt. Nach längerem Stehen schied sich das Kaliumsalz des Resorufins in kleinen braunen Schuppen aus. Dasselbe wurde zunächst in Wasser gelöst und nach schwachem Ansäuern der Flüssigkeit zur Umwandlung etwa vorhandenen Resazurins unter Zusatz von Natriumbisulfidlösung erwärmt. Das abfiltrirte Resorufin wurde in Kaliumcarbonat gelöst, durch einen Ueberschuss des letzteren das Kaliumsalz ausgeschieden und diese Procedur so oft wiederholt, bis die Mutterlauge eine rein rothe Farbe zeigte. Das so gereinigte Salz bildet kleine braunschillernde Blättchen, welche in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind. Da es nur aus concentrirter Potaschelösung krystallisirt, gelang es nicht, dasselbe von anhaftendem Kaliumcarbonat zu befreien, und da auch die übrigen Salze der Verbindung sich nicht in genügend



reinem Zustande gewinnen liessen, so fehlte hier dieses wichtige Mittel zur Bestimmung des Moleculargewichts. Verschiedene Analysen des Kaliumsalzes stimmen jedoch annähernd auf ein einsäuriges Salz.

Aus der rothen, gelbfluorescirenden Lösung des Kaliumsalzes schied Salzsäure das freie Resorufin in kleinen braunen Nadeln ab. Für die Analyse wurde es zum Theil aus concentrirter Salzsäure<sup>1)</sup>, zum Theil aus heissem Anilin umkrystallisirt. Das aus Anilin krystallisirte Product, welches die Analyse III und IV lieferte, wurde zur sicheren Entfernung des Anilins in Natriumcarbonat gelöst und mit Salzsäure ausgefällt.

Alle Präparate wurden bei 130—140° getrocknet. Die Analysen führten zu der Formel  $C_{12}H_7NO_3$ .

Berechnet	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C 67.60	67.77	67.42	67.63	67.33	—	— pCt.
H 3.29	3.61	3.57	3.16	3.60	—	— »
N 6.57	—	—	—	—	6.76	7.06 »

Brunner und Krämer berechneten aus ihren Analysen die Formel  $C_{24}H_{16}N_2O_7$ , welche 64.86 Kohlenstoff und 3.60 Wasserstoff verlangt.

Sie fanden im Mittel: C 65.05, H 4.9, N 6.58, demnach einen Wasserstoffgehalt, der für die von ihnen aufgestellte Formel um 1.3 pCt. zu hoch ist. Ihre Analysen würden wohl besser auf die um 2 Wasserstoffatome reichere Formel stimmen. Da aber das Resorufin nach ihrer Meinung ein Anhydrid des Resazurins sein muss, geben sie der wasserstoffärmeren Formel den Vorzug.

Nach unseren Analysen enthielt das Resorufin ein Sauerstoffatom weniger als das Resazurin, ist also, wie Weselsky und Benedikt ganz richtig annehmen, ein Reductionsproduct desselben. Das Resorufin ist in seinen Eigenschaften von Weselsky und Benedikt schon zur Genüge beschrieben worden.

### Resorufinäthyläther.

Aus dem Resorufinkalium liess sich durch doppelte Umsetzung mit Silbernitrat das gallertartige, allerdings stark mit Silbercarbonat verunreinigte Silbersalz gewinnen.

Würde dasselbe, in ähnlicher Weise wie beim Resazurinäthyläther angegeben, mit Jodäthyl und Alkohol erhitzt, so entstand der Aethyläther des Resorufins, welcher aus der alkoholischen Lösung in Form von orangerothen Nadeln vom Schmelzpunkt 225° krystallisirt.

<sup>1)</sup> Die Eigenschaft, sich in concentrirter Salzsäure zu lösen, beruht wohl auf der Bildung des sehr labilen Chlorhydrats, welches beim Trocknen seinen Säuregehalt völlig verliert.

Trotz des guten Aussehens gab der Körper doch erst gut übereinstimmende analytische Resultate, nachdem er 3—4 Mal aus Alkohol umkrystallisirt worden war.

Die Analysen führten zu der Formel  $C_{12}H_6NO_3C_2H_5$ , also der eines Resorufinmonoäthyläthers.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	69.71	69.46	69.26	—	— pCt.
H	4.56	4.75	4.70	—	— »
N	5.81	—	—	6.24	5.92 »

Unter dem Namen Azoresorufindimethyläther beschreibt Krämer<sup>1)</sup> eine Substanz, welche er durch Erhitzen von Resorcin mit *p*-Nitrotoluol und concentrirter Schwefelsäure erhielt. Dabei sollen sich aus 2 Molekülen des Nitrotoluols die Methylgruppen vom Benzolkern loslösen und nach den Hydroxylen des Resorcinfarbstoffes hinüberwandern. Weselsky und Benedikt haben schon zur Genüge auf das Unwahrscheinliche einer solchen Reaction hingewiesen.

Die von Krämer beschriebenen Eigenschaften der Substanz sind genau die des Resorufins, und die von ihm gefundenen Zahlen beweisen, dass Hr. Krämer Resorufin in Händen hatte, welches zwar noch unrein, aber doch schon etwas reiner als das von ihm und Brunner früher analysirte gewesen ist.

Krämer fand im Mittel C 66.0 und H 4.8, während reines Resorufin C 67.2 und H 3.75 verlangt.

Schon Weselsky und Benedikt machten darauf aufmerksam, dass ein Aether des Resorufins in Alkalien unlöslich sein müsste. Unser Resorufinäthyläther entspricht diesen Anforderungen, während der angebliche Methyläther von Krämer sich wie Resorufin mit rother Farbe und gelblicher Fluorescenz in Alkalilauge löst.

#### Acetylresorufin.

Dieser Körper ist schon von Weselsky und Benedikt beschrieben, und wie unsere Versuche gezeigt haben, richtig analysirt worden. Die Substanz, welche sowohl aus Resorufin, sowie bei langem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auch aus Resazurin entsteht, erhielten wir aus Alkohol in centimeterlangen Nadeln vom Schmelzpunkt 223°. Durch Erhitzen mit Sodalösung wird die Verbindung verseift und in roth fluorescirendes Resorufin zurückverwandelt.

Wir stellen hier unsere Analysen mit den von Weselsky und Benedikt mitgetheilten zusammen:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1875.

	Gefunden			Dietze	
	Weselsky und Benedikt			I.	II.
	I.	II.	III.	I.	II.
C	65.41	65.45	65.29	66.20	65.76 pCt.
H	3.88	3.88	3.74	3.90	3.53 »
N	6.62	6.08	5.79	5.83	— »

Die Theorie für ein Monacetylresorufin,  $C_{12}H_6NO_3C_2H_3O$ , verlangt:

C	65.88 pCt.
H	3.53 »
N	5.49 »

Die gänzlich abweichenden Resultate von Brunner und Krämer erklären sich zur Genüge durch die Natur der von ihnen analysirten Substanz, welche sie als amorph und in Alkohol und Aether unlöslich beschreiben, während das Acetylresorufin in Wahrheit zu den krystallisationsfähigsten Körpern gehört.

#### Fluorescirendes Blau.

Nach dem Patent der Firma Bindschedler & Busch entsteht dieses Product durch Behandlung des Resorufins mit Brom.

Wir stellten den Körper genau in derselben Weise aus Resorufin dar, wie das Tetrabromresazurin aus dem Resazurin. Auch hier waren 8 Bromatome zur völligen Bromirung nöthig und da das Tetrabromresazurin bei der Reduction leicht in das fluorescirende Blau übergeht, lag die Vermuthung nahe, dass dasselbe ein Tetrabromresorufin sei. Auf diese Voraussetzung stimmen auch annähernd die von Weselsky und Benedikt bei der Analyse der freien Substanz erhaltenen Zahlen:

	Berechnet für $C_{12}H_3Br_4NO_3$	Gefunden	
		von B. und W.	
		I.	II.
C	27.22	28.91	28.50 pCt.
H	0.56	0.87	1.14 »
Br	60.49	59.28	— »

Wir haben das in prachtvoll grün glänzenden Nadeln krystallisirende Natriumsalz analysirt. Die Analyse zeigte, dass auch dieser Körper, ebenso wie das Tetrabromresazurinnatrium 2 Wassermoleküle enthält.

für $C_{12}H_2Br_4N O_3Na + 2H_2O$	Berechnet	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	24.53	24.62	—	—	—	— pCt.
H	1.02	1.61	—	—	—	»
N	2.38	—	2.47	—	—	»
Na	3.91	—	—	4.16	—	»
Br	54.48	—	—	—	54.39	55.55 »

Der Beschreibung, welche Weselsky und Benedikt von der Substanz geben, haben wir nichts hinzuzufügen.

Seltsamerweise konnten Brunner und Krämer diesen so schönen Körper nur in amorphem Zustande erhalten, und gelangten durch ihre Analysen zu der Formel:  $C_{24}H_{10}Br_6N_2O_7 + HBr$ .

### Hydroresorufin.

Sowohl Resorufin als auch Resazurin gehen beim Erwärmen mit saurer Zinnchlorürlösung in eine ungefärbte Substanz über, welche Weselsky, der diese Reaction zuerst beobachtete, mit dem Namen »salzsaures Hydrodiazoresorufin« belegt. Der Körper bildet fast farblose breite Nadeln, die beim Liegen an der Luft schnell eine grüne Farbe annehmen. Löst man den Körper in kohlensaurem Alkali, so tritt bei der Berührung mit Luft fast augenblicklich die Bildung von Resorufin ein. Brunner und Krämer bezeichnen die Substanz als Chlorhydrat des Hydroresorufinäthers und ertheilen ihr die Formel:  $C_{48}H_{46}N_4O_{13}(HCl)_4 + 4H_2O$ .

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass der Körper das Chlorhydrat der Leukobase des Resorufins ist, eine Ansicht, welche auch schon Weselsky ausgesprochen hat.

Da die grosse Oxydirbarkeit des Körpers eine Eigenschaft ist, die denselben zur analytischen Untersuchung nicht grade einladend macht, versuchten wir ein voraussichtlich beständigeres Acetylderivat daraus darzustellen.

Wurde der Körper unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid gekocht und die Masse in Wasser gegossen, so schieden sich schwach gelblich gefärbte Nadeln eines Acetylderivates ab. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig liess sich dasselbe in völlig farblosen oft centimeterlangen seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $216^{\circ}$  gewinnen.

Der Körper ist fast unlöslich in Wasser, schwerlöslich in heissem Alkohol, aber so leichtlöslich in heissem Eisessig, dass die Lösung beim Erkalten zum Krystallbrei erstarrt.

Die Analyse zeigte, dass hier das Triacetylderivat einer Verbindung vorlag, welche um zwei Wasserstoffatome reicher war, als das Resorufin. Dem Körper muss sonach die Formel:

$C_{12}H_6NO_3(C_2H_3O)_3$  zuertheilt werden.

	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	63.34	63.07	63.39	—	
H	4.39	4.51	4.59	—	»
N	4.10	—	—	4.45	»

Dem Reductionsproduct des Resorufins entspricht somit der Formel:  $C_{12}H_9NO_3$  und dasselbe kann passend als Hydroresorufin bezeichnet werden.

Die Thatsache, dass der Körper 3 Wasserstoffatome gegen Acetylgruppen austauscht, während im Resorufin nur ein einziges vertretbar ist, zeigt aber deutlich, dass hier die beiden neu hinzugetretenen Wasserstoffatome substituirt werden.

Bisher war nun durch keine Thatsache bewiesen, dass das Molekül des Resorufins wirklich dem Ausdruck  $C_{12}H_9NO_3$  und nicht etwa dem Doppelten desselben entspricht. Das vorliegende Acetylderivat schien nun dazu geeignet, eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode von Raoult zu versuchen.

Hr. Dr. E. Beckmann in Leipzig hatte die Güte, verschiedene Bestimmungen nach dieser Methode, sowie nach der von ihm entdeckten Siedepunkterhöhungsmethode, für uns auszuführen.

Die Genauigkeit der erhaltenen Resultate wurde jedoch durch die Schwerlöslichkeit des Körpers erheblich beeinträchtigt.

Wir verdanken Hrn. Dr. Beckmann die folgenden Angaben:

#### Bestimmung nach Raoult.

Lösungsmittel Phenol, Schmp.  $38^{\circ}$ . Mol.-Erniedrigung 0.76.

	Procentgehalt	Erniedrigung	Molekulargewicht
I.	1.68	0.452	282
II.	2.62	0.650	306
	4.78	1.300	279

#### Bestimmung nach Beckmann in siedendem Benzol.

Procentgehalt der Lösung	Siedepunkterhöhung	Molekulargewicht
1.09	0.096	303

Der Formel  $C_6H_6NO_3(C_2H_3O)_3$  entspricht ein Moleculargewicht von 341.

Die Uebereinstimmung mit den gefundenen Zahlen ist keine grosse zu nennen, da aber bei der schwierigen Löslichkeit des Körpers die Schmelzpunkterniedrigung respective Siedepunkterhöhung nur eine sehr geringe ist, konnte kaum ein besseres Resultat erwartet werden. Wenigstens scheint danach das doppelte Moleculargewicht 682 völlig ausgeschlossen. Wir benutzen die Gelegenheit, Hrn. Dr. Beckmann an dieser Stelle für seine Liebenswürdigkeit unsern herzlichsten Dank abzustatten.

Bei der Destillation mit Zinkstaub giebt das salzsaure Hydroresorufin reichliche Mengen von Diphenylamin.

Suspendirt man in einer stark sauren zinnfreien Lösung des salzsauren Hydroresorufins frisch gefälltes Resorufin, so bildet sich ein in feinen kupferglänzenden Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat, welches sich in Alkohol mit grünlich-blauer Farbe löst. Der Körper entsteht ferner durch partielle Reduction von Resorufin oder Resazurin mit Zink und Salzsäure, sowie durch partielle Oxydation von salzsaurem Hydroresorufin an der Luft.

Entzieht man dem Körper durch anhaltendes Waschen oder durch Behandlung mit Natriumacetat die Salzsäure, so geht er durch Oxydation an der Luft schnell in Resorufin über.

Brunner ertheilt der Substanz, welche er durch Reduction des Resazurins mit Zink und Salzsäure darstellte, den Namen »Tetrahydroresorufin-Chlorhydrat und die Formel:  $C_{24}H_{20}N_2O_7(HCl)_2$ .

Der von ihm durch Erhitzen von salzsaurem Hydroresorufin erhaltenen Substanz schreibt er die Formel  $C_{48}H_{46}N_4O_{13}$  zu und analysirte ein dreisäuriges und ein einsäuriges Chlorhydrat. Es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, dass hier in beiden Fällen derselbe Körper mit verschiedenem Salzsäuregehalt vorgelegen hat.

Die zuerst mitgetheilte Bildung der Substanz macht es aber sehr wahrscheinlich, dass hier eine chinhydrontartige Verbindung gleicher Moleküle Hydroresorufin und Resorufin vorliegt.

#### Constitution des Resorufins und Resazurins.

Unter den beiden hier abgehandelten Farbstoffen ist wohl das Resorufin derjenige, dessen Bildung und Verhalten am ersten einen Schluss auf seine Constitution zulässt.

Das Resorufin,  $C_{12}H_7NO_3$ , enthält drei Sauerstoffatome, von denen das eine in Form eines Hydroxyls vorhanden ist. Es geht dieses aus der Bildung einsäuriger Salze, des Monoäthyläthers und des Monacetylderivats, hervor.

Der Stickstoff muss ferner tertiär gebunden sein, denn es ist kein weiteres substituirtbares Wasserstoffatom vorhanden.

Bei der Ueberführung in den Leukokörper treten zwei Wasserstoffatome hinzu, welche durch Acetyl leicht substituirtbar sind, und es ist im hohen Grade wahrscheinlich, dass eines derselben an den Sauerstoff, das andere an den Stickstoff tritt.

Von allen Bildungsweisen des Farbstoffes ist wohl diejenige die theoretisch interessanteste, welche auf der Einwirkung von Nitrosoresorcin auf Resorcin in schwefelsaurer Lösung beruht, um so mehr, als dieselbe durch eine Anzahl von Analogien verständlich wird.

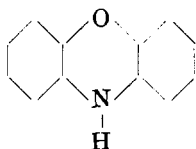
Nach den Arbeiten von Witt, Meldola und Nietzki reagiren Nitrosokörper auf Amine und Phenole derart, dass der Stickstoff der

Nitrosogruppe (oder Isonitrosogruppe) unter Abstossung des Sauerstoffs in den Benzolkern des andern Moleküls, und zwar meistens in die Parastellung zur Hydroxyl- oder Amidogruppe, eingreift.

Auf diese Weise entstehen die Indamine und Indophenole, welche als chinonähnliche Derivate des Diphenylamins und seiner Analogen aufzufassen sind.

Steht aber ausserdem ein Hydroxyl in einem der beiden Kerne in Orthostellung zum Bindestickstoff, so greift das Sauerstoffatom desselben nochmals in den zweiten Kern ein und vermittelt eine Ringschliessung.

Die entstehenden Körper sind Derivate einer Substanz, welche der Entdecker, Bernthsen, mit dem Namen »Phenoxazin« belegt hat und der die nachstehende Constitution zukommt:

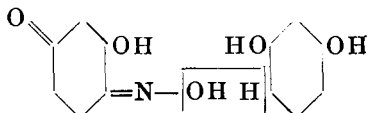


Wie Nietzki und Otto<sup>1)</sup> nachgewiesen haben, enthält das Gallo-cyanin sowie das Meldola'sche Naphtolblau einen dem Phenoxazin analogen Rest. Es lag nun die Vermuthung nahe, dass bei der Einwirkung von Nitrosoresorcin auf Resorcin ein ähnlicher Process sich vollziehe, wie bei Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf  $\beta$ -Naphtol oder Gallussäure.

Löst man gleiche Moleküle von Nitrosoresorcin und Resorcin in kalter, concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Masse zuerst rein blau, und eine herausgenommene Probe löst sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe. Der entstehende Körper kann kein Resazurin sein, denn dieses löst sich mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure.

Erst bei längerem Erwärmen auf 100° wird dieser Farbstoff in Resorufin übergeführt.

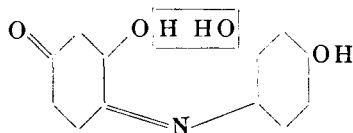
Es liegt nahe zu vermuthen, dass hier zunächst das wahre Indophenol des Resorcins entsteht<sup>2)</sup>. Der Process wird namentlich verständlich, wenn man das Nitrosoresorcin als Oxychinonoxim auffasst.



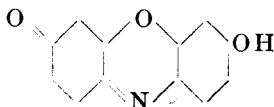
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1736.

<sup>2)</sup> Die Unbeständigkeit der bis jetzt bekannten Indophenole gegen Säuren lässt sich wohl durch die Anwesenheit einer Imid- oder Amidogruppe, die Beständigkeit der vorliegenden Körper durch die Abwesenheit derselben und den dadurch bedingten Säurecharakter erklären.

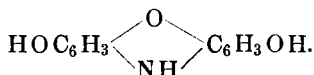
Das Indophenol spaltet unter dem weiteren Einflusse der concentrirten Schwefelsäure ein Wassermolekül ab:



und dem entstehenden Resorufin muss nachstehende Constitution zukommen:



Bei der Behandlung mit reducirenden Agentien geht dasselbe in:



Hydroresorufin oder Dioxyphenoxazin, über.

Wir sind nun in der Lage unsere Ansicht über die Constitution des Resorufins durch eine ganze Reihe von neuen synthetischen Darstellungsmethoden desselben beweisen zu können, welche keine andere Deutung zulassen.

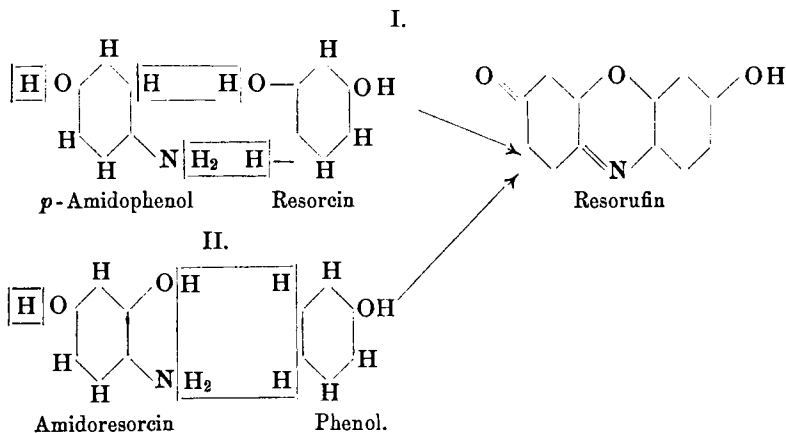
Da hier aus einem Resorcinmolekül ein Sauerstoffatom austritt, so lag es nahe eine Synthese aus Nitrosophenol und Resorcin zu versuchen. In der That entsteht Resorufin reichlich, wenn man eine Lösung von Nitrosophenol und Resorcin in concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Ebenso entsteht dieses aber, wenn man in derselben Weise Nitrosoresorcin auf Phenol einwirken lässt.

Im ersteren Falle könnte man den Einwand erheben, dass aus dem Nitrosophenol unter dem Einfluss der concentrirten Schwefelsäure die Nitrosogruppe in Form von Oxyden des Stickstoffs abgespalten und auf das Resorcin übertragen würde. Eine andere Darstellungsmethode des Resorufins aber, welche wir beobachteten, macht diesen Einwand hinfällig. Löst man gleiche Moleküle Paraamidophenol und Resorcin in concentrirter Schwefelsäure, und fügt etwas gepulverten Braunstein hinzu, so färbt sich das Gemisch alsbald tiefblau. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade geht die Farbe in Violett über und man erhält beim Eingiessen in Wasser das Resorufin mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften.

In gleicher Weise entsteht dasselbe aber, wenn man das unsymmetrische Amidoresorcin mit Phenol zusammen oxydirt. Wir haben das Resorufin durch seine bei 223<sup>o</sup> schmelzende Acetylverbindung, sowie durch die Darstellung von fluorescirendem Blau identificirt.



Die Reaction muss hier im Sinne der beiden folgenden Schematas verlaufen:



Oxydirt man Amidoresorcin mit Orthokresol oder lässt man Nitrosoresorcin auf dasselbe einwirken, so entsteht ein dem Resorufin analoger Körper, nicht aber, wenn man Parakresol anwandte. Es bestätigt dieses Verhalten die Annahme, dass der Stickstoff zum Hydroxyl in die Parastelle eingreift.

Ferner erhielten wir »Resorufin« bei der Einwirkung von Chinonchlorimid  $O = C_6H_4 = NCl$  auf Resorcin in schwefelsaurer Lösung, eine Reaction, die der Bildung des Körpers aus Nitrosophenol und Resorcin ganz analog ist. In beiden Fällen wirkt ein Theil dieser Körper als Oxydationsmittel und wird selbst zu Amidophenol reducirt, entsprechend der Gleichung:  $(OC_6H_4NCl)_3 + (C_6H_6O_2)_2 = HOC_6H_4NH_2 + 2 C_{12}H_7NO_3 + 3 HCl$ .

Eine weitere Bestätigung unserer Ansicht liegt in der Bildung von Diphenylamin bei der Zinkstaubdestillation des Hydroresorufins. Ob dabei auch Phenoxazin entsteht, haben wir nicht nachweisen können. Es ist bis jetzt überhaupt nicht bekannt, ob dieser Körper die Zinkstaubdestillation unverändert erträgt, oder ob ihm dabei der Sauerstoff entzogen wird.

Das Resorufin enthält als chromophore Gruppe den Chinonimidrest,  $O = C_6H_4 = N-$ , denn dieser nimmt bei der Ueberführung in die Leukoverbindung den Wasserstoff auf.

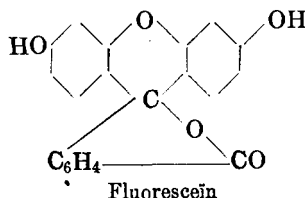
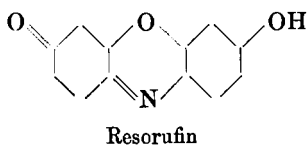
Wir betonen dieses, weil die von Bernthsen ausgesprochene Ansicht, dass das Phenoxazin zu den Chromogenen gehört, neuerdings vielfach wiederholt worden ist<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Vergl. Richter, Lehrb. der organ. Chemie 1889; ferner Knorr, diese Berichte XXII, 2081.

Dass dieses nicht der Fall ist, dafür liefert die Farblosigkeit des Hydroresorufins, welches ein Dihydroxylderivat des Phenoxazins ist, den besten Beweis.

Die Phenoxazinfarbstoffe stehen zum Phenoxazin genau in demselben Verhältniss wie die Indophenole zum Diphenylamin, und letzteres könnte mit demselben Recht für ein Chromogen angesehen werden wie jenes. Dasselbe muss wohl vom Thiodiphenylamin gelten.

Der leichte Austritt eines Wassermoleküls aus den Hydroxylen zweier Resorcinreste erinnert lebhaft an die Bildung des Fluoresceins. In der That herrscht eine gewisse Aehnlichkeit zwischen beiden Substanzen, sowohl mit Bezug auf ihre Eigenschaften als auf ihre chemische Constitution, wie dieses durch nachstehende Zusammensetzung deutlich wird:

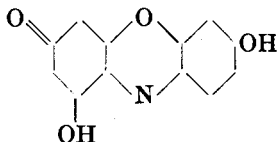


Bei beiden Körpern finden wir die fast vereinzelt dastehende Erscheinung, dass der Farbstoffcharakter durch Einführung von Halogenen in erheblicher Weise weiter entwickelt wird.

Das fluorescirende Blau (Tetrabromresorufin) steht zum Resorufin mit Bezug auf seine Färbeeigenschaften in ganz ähnlichem Verhältniss wie das Eosin zum Fluorescein.

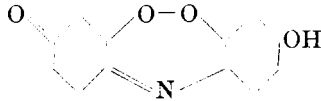
Grössere Schwierigkeiten macht die Interpretation der Formel des Resazurins:  $C_{12}H_7NO_4$ .

Der Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms liess von vornherein vermuthen, dass dieser Körper ein hydroxyliertes Resorufin von der Formel:



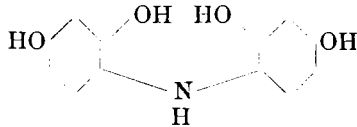
sei. Die Bildung einsäuriger Salze, wie die eines Monacetylderivats und Monoäthyläthers, sprechen aber gar zu deutlich, gegen die Anwesenheit zweier Hydroxyle im Molekül. Auch das Tetrabromderivat in welchem die sauren Eigenschaften erheblich verstärkt sind, liefert nur einsäurige Salze, und ein Versuch den Monoäthyläther zu

acetyliren, führte zu einem negativen Resultate. Es scheint demnach, als ob dem vierten Sauerstoffatom eine andere Funktion als die eines Hydroxylsauerstoffs zukäme. Möglicherweise liegt hier zwischen zwei Sauerstoffatomen eine Bindung vor, wie sie im Cedriret und auch im Gallein angenommen wird, und welche durch nachstehende Formel zum Ausdruck kommt:



Es würde diese Formel einigermassen den leichten Austritt eines Sauerstoffatoms beim Uebergang des Resazurins in Resorufin erklären.

Unter dem Einfluss des nascenten Wasserstoffs würde zuerst das Tetraoxydiphenylamin



entstehen, welches durch Anhydrisation in Hydroresorufin und schliesslich durch Oxydation in Resorufin übergeht. Wir können diese Erklärung vorläufig nur als eine rein hypothetische aussprechen, und verkennen nicht, dass obige Formel des Resazurins mancherlei Bedenken aufkommen lässt!

Eine Diskussion der von Brunner aufgestellten Constitutionsformeln, nach welchen die Farbstoffe den Rest  $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{<} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4$  enthalten sollen, erscheint hier um so überflüssiger, als dieselben auf unrichtigen empirischen Formeln basirten.

Die vorliegende Untersuchung scheint aber doch zu beweisen, wie wenig Hr. Brunner berechtigt war, die Arbeiten von Weselsky und Benedikt einer so scharfen Kritik zu unterwerfen.

Basel, Universitätslaboratorium.