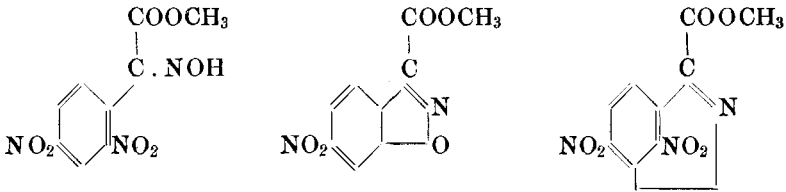


auch nicht auf die Annahme einer Verseifung des Säureesters, Körper von folgenden Formeln:



Alle diese Körper haben einen viel geringeren Gehalt an Kohlenstoff und Stickstoff.

Der Körper löst sich leicht in Alkalien mit intensiv gelber Farbe und wird durch verdünnte Mineralsäuren wieder in weissen Blättchen gefällt. —

Ich erlaube mir, diese nicht bis zum Abschlusse gelangten Versuche kurz mitzuthemen, da ich an der Fortsetzung derselben augenblicklich verhindert bin.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

#### 106. R. Nietzki und H. Maeckler: Ueber Resorcin und Orcin-farbstoffe.

(Eingegangen am 10. März.)

Vor kurzem<sup>1)</sup> haben wir, gemeinschaftlich mit Hrn. A. Dietze die Resultate einer Untersuchung der Weselsky'schen Resorcinfarbstoffe mitgetheilt.

Zur Vervollständigung dieser Arbeit haben wir auch die von Weselsky und Benedikt aus den Aethern des Resorcins, sowie die aus Orcin dargestellten Körper in den Kreis unserer Versuche gezogen.

Zunächst muss mit Bezug auf die von uns vorgeschlagene Nomenclatur der Resorcinfarbstoffe bemerkt werden, dass uns damals eine Publikation von Ehrlich<sup>2)</sup> entgangen war, in welcher dieser Chemiker im Einverständniss mit R. Benedikt für das Diazo-resorcin und Diazo-resorufin die Namen Resazoïn und Resorufin vorschlägt. Der Umstand, dass Hr. Ehrlich diese Namen als Titelüberschrift

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 3020.

<sup>2)</sup> Wiener Monatshefte, Juli 1887.

für seine Abhandlung benutzte, entschuldigt einigermassen das Uebersehen derselben unsererseits.

Da Hr. Benedikt selbst den Namen Resazurin als zweckmässig anerkennt, wollen wir denselben auch in Zukunft beibehalten.

Weselsky und Benedikt<sup>1)</sup> haben die Aethyläther des Resorcins in derselben Weise, wie bei der Darstellung des Resazurins angegeben, mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure in ätherischer Lösung behandelt. Sie erhielten dabei zwei verschiedene Substanzen, von denen die eine sich aus der ätherischen Lösung ausscheidet, während die zweite beim Verdunsten des mit Alkalilauge ausgeschüttelten Aethers hinterbleibt.

Wir wollen zunächst die Letztere behandeln, welche nach Weselsky und Benedikt sich sowohl aus dem Mono- als auch aus dem Diäthyläther bilden soll.

Die letztere Angabe konnte von uns jedoch nicht bestätigt werden: Resorcindiäthyläther, welcher durch wiederholtes Ausschütteln mit Alkalilauge von dem Monoäthyläther befreit war, lieferte uns keine Spur der Substanz, während dieselbe aus dem Monoäthyläther leicht erhalten werden konnte! Weselsky und Benedikt ertheilen auf Grund ihrer Analysen dem Körper die Formel:  $C_{14}H_{11}NO_3$ . Wir können diese Zusammensetzung völlig bestätigen, denn der Körper ist nichts anderes als der von uns durch Aethyliren des Resorufins dargestellte Resorufinmonoäthyläther  $C_{12}H_6NO_3C_2H_5$ ! Weselsky und Benedikt geben den Schmelzpunkt der Substanz zu  $228^{\circ}$  an, wir fanden  $225^{\circ}$  für die nach der einen oder anderen Methode dargestellten Körper, eine Differenz die wohl auf Verschiedenheit der Thermometer beruht. Beide Körper zeigten im Aussehen, Krystallform, sowie in der Nuance der violetten Schwefelsäurereaction völlige Uebereinstimmung. Der zweiten von Weselsky und Benedikt dargestellten Substanz ertheilten diese Chemiker die Formel  $C_{24}H_{20}N_2O_6$ . Es ist uns, trotz wesentlicher Modification unserer Versuche nicht gelungen, diesen Körper zu erhalten, trotzdem zweifeln wir keineswegs an der Richtigkeit der obigen Angabe, denn die Beschreibung der Substanz passt ziemlich genau auf den von uns untersuchten Resazurinäthyläther, obwohl der für obige Formel erforderliche Kohlenstoffgehalt für diesen um etwa 1 pCt. zu hoch ist!

Der Körper löst sich nach den Angaben von Weselsky und Benedikt mit purpurrother Farbe in Schwefelsäure, die Lösung des Resazurinäthers zeigt etwa die Färbung des Fuchsin.

Wir möchten hier noch einer Substanz erwähnen, welche Weselsky und Benedikt durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte, I. S. 893.

Resazurin erhielten, und die sie, mit Zugrundelegung der älteren Resazurinformel als Diazo-resorcindiäthyläther beschrieben. Die anfängliche Vermuthung, dass dieser Körper mit unserem Resazurinäther identisch sei, wurde schon durch die Angabe von Weselsky und Benedikt, dass er sich mit blauer Farbe in Schwefelsäure löse, etwas zweifelhaft. Der Körper zeigte vielmehr Aehnlichkeit mit dem Resorufinäther, ergab jedoch für diesen viel zu niedrige Kohlenstoffzahlen, überhaupt wurden bei der Analyse verschiedener Darstellungen sehr schwankende Resultate erhalten. Dieses Räthsel löste sich durch die Beobachtung eines erheblichen, wenig constanten, Chlorgehaltes der Substanz.

Augenscheinlich geht hier die Reaction in ähnlicher Weise von statten, wie bei der früher erwähnten Einwirkung von wässriger Salzsäure und von Acetylchlorid auf Resazurin. Die Salzsäure wirkt gleichzeitig chlorirend und reducirend und es werden hier wohl verschiedene Chlorderivate des Resorufinäthyläthers gebildet.

#### Orcirufin.

Weselsky<sup>1)</sup> hat das Orcin, ähnlich wie das Resorcin, in ätherischer Lösung mit rauchender Salpetersäure behandelt, und erhielt dabei einen mit rother Farbe in Alkalien löslichen Farbstoff, welchem er die Formel  $C_{14}H_{11}NO_3$  ertheilt. Diese Formel wurde von C. Krämer<sup>2)</sup> bestätigt.

Wir stellten die Substanz nach den Angaben von Weselsky in derselben Weise aus Orcin dar, wie das Resazurin aus Resorcin. Die Substanz scheidet sich aus der ätherischen Lösung in Form von kleinen dunkelbraunen Nadeln aus. Die Ausbeute ist jedoch ungleich geringer als bei den Resorcinfarbstoffen.

Der Körper löst sich in heisser verdünnter Sodalösung mit rother Farbe, und beim Erkalten scheiden sich, besonders auf Zusatz eines Sodaüberschusses, hübsche blauschillernde Nadeln eines ziemlich schwer löslichen Natriumsalzes aus.

Die Farbe und Fluorescenz der Lösung deutet darauf hin, dass hier kein Analogon des Resazurins, sondern ein solches des Resorufins vorliegt. Die von Weselsky aufgestellte Formel spricht ebenfalls für diese Ansicht, sie müsste nach unserer Auffassung einem dimethylirten Resorufin zukommen:



Unsere Analysen bestätigen diese Formel nochmals, sie führen für das Natriumsalz zu dem Ausdruck  $C_{14}H_{10}NaNO_3$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 440.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1882.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	63.87	63.53	— pCt.
H	3.80	3.96	— »
Na	8.74	8.70	8.88 »

Aus der Lösung des Salzes scheiden Säuren den freien Körper in Form eines hellbraunen krystallinischen Niederschlags aus. Bei 120° getrocknet ergab derselbe die folgenden Zahlen:

	Ber. für $C_{14}H_{11}NO_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	69.70	69.43	— pCt.
H	4.56	4.59	— »
N	5.80	—	6.07 »

Die alkalische Lösung der Substanz ist von einer solchen Lösung des Resorufins nicht zu unterscheiden, sie zeigt im durchfallenden Lichte dieselbe carminrothe Farbe im auffallenden die so charakteristische rothgelbe Fluorescenz.

Es unterliegt demnach wohl keinem Zweifel, dass hier ein wahres Homologes des Resorufins vorliegt. Wir möchten deshalb für den Körper den Namen »Orcirufin« vorschlagen.

Durch Einwirkung von Brom geht das Orcirufin in ein fluorescirendes Blau über, welches dem Resorufinblau ausserordentlich ähnlich ist, ein weiterer Beweis für seine Zusammengehörigkeit mit dem Resorufin.

Aus dem Orcirufin konnte durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid ein Monacetylderivat erhalten werden, welches aus Alkohol oder Benzol in orangegelben, bei 204° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Die Analyse bestätigte die Formel:  $C_{14}H_{10}NO_3C_2H_5O$ .

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	67.84	67.76	—	— pCt.
H	4.59	4.90	—	— »
N	4.94	—	5.28	5.35 »

Durch doppelte Umsetzung des Resorufinnatriums mit Silbernitrat entsteht ein schwerlösliches als dunkelgrauer Niederschlag ausfallendes Silbersalz. Wurde dasselbe mit Jodäthyl und Alkohol erwärmt, so bildet sich der Orcirufinmonoäthyläther, welcher aus Alkohol in feinen gelbrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 269° krystallisirt.

	Ber. für $C_{14}H_{10}NO_3C_2H_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	71.37	71.44	— pCt.
H	5.57	5.61	— »
N	5.20	—	5.47 »

Da das Orcirufin seinen Eigenschaften sowie der Natur der beschriebenen Derivate zufolge dem Resorufin analog constituirt sein muss, das Resorufin sich aber unter anderem aus dem Resorcin durch Erhitzen mit salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure bildet, so lag wohl die Vermuthung nahe, dass der Farbstoff, welchen Liebermann<sup>1)</sup> vor etwa 16 Jahren mit Hülfe dieses Reagens aus dem Orcin darstellte, nichts anderes gewesen ist, als Orcirufin.

Liebermann ertheilt seinem Farbstoff, den er nicht krystallinisch erhielt, die Formel  $C_{21}H_{18}N_2O_6$ . C. Krämer<sup>2)</sup>, welcher das Product später untersuchte, fand darin zwei amorphe Farbstoffe, denen er die Formeln  $C_{21}H_{21}NO_6$  und  $C_{21}H_{21}NO_7$  ertheilt. Nach seinen Angaben ist die alkalische Lösung des Ersteren roth mit ziegelrother Fluorescenz, die des Zweiten violett, ohne Fluorescenz.

Wir haben die Substanz nach Liebermann's Angaben dargestellt; so sehr wir auch die Bedingungen modificirten, immer erhielten wir ein Product, dessen alkalische Lösung durch Färbung und Fluorescenz an das Orcirufin erinnerte, aus welchem sich jedoch das krystallinische schwerlösliche Natriumsalz nicht direct abscheiden liess. Bringt man den Farbstoff mittelst Soda in Lösung, und fügt vorsichtig Kochsalz hinzu, so gelingt es, eine mit schmutzig braunvioletter Farbe in Wasser lösliche Substanz auszufällen, während die Lösung eine reiner rothe Färbung erhielt.

Aus dieser Lösung scheiden sich bei wochenlangem Stehen blauschillernde Krystallnadeln aus, welche alle Eigenschaften des Orcirufinnatriums zeigen. Da eine Gewinnung grösserer Mengen des Körpers auf diesem Wege sehr zeitraubend, und das erhaltene Salz noch sehr unrein ist, haben wir durch Behandeln desselben mit Essigsäureanhydrid das Acetylderivat dargestellt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in orangegelben Nadeln. Fällt man die von den Natriumsalzkristallen abgeschiedene Mutterlauge mit Salzsäure und behandelt den ausfallenden Niederschlag mit Essigsäureanhydrid, so entsteht ein augenscheinlich sehr unreines Acetylproduct, aus welchem sich jedoch durch wiederholte Krystallisation mit Benzol und schliesslich mit Alkohol, dieselben orangegelben Nadeln erhalten lassen. Diese schmelzen genau wie das Acetylorcirufin bei  $204^{\circ}$ . Die Identität beider Körper ist nicht zu bezweifeln, und damit ist der Nachweis geführt, dass der Liebermann'sche Orcinfarbstoff im Wesentlichen nichts Anderes ist, als unreines Orcirufin.

Auch durch Erwärmen von Nitrosoorcine mit Orcin in schwefelsaurer Lösung bildet sich der Farbstoff.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1110.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXVII, 1882.

Nitrosoorcin ist von C. Krämer nach einem etwas seltsamen Verfahren dargestellt und beschrieben worden. Krämer dampft Orcin mit der äquivalenten Menge Natronlauge ab, mischt das Product mit Amylnitrit und erwärmt unter Zusatz von Sand auf dem Wasserbade. Nach den Erfahrungen, welche wir bei der Darstellung von Nitrosoresorcin nach der Fèvre'schen Methode gemacht hatten, muss bei der Einwirkung von Amylnitrit auf die alkoholische Lösung von Resorcin und Natriumhydrat jede Temperaturerhöhung möglichst vermieden werden, und wir haben deshalb stets unter Eiskühlung gearbeitet. Wir haben in ganz analoger Weise das Nitrosoorcin dargestellt.

Das Natriumsalz desselben schied sich als rothgelber Krystallbrei aus, und beim Versetzen seiner wässerigen Lösung mit Säure erhält man die freie Nitroverbindung in Form von gelben Nadeln, welche sich aus Alkohol umkrystallisiren lassen und bei  $157^{\circ}$  unter schwacher Verpuffung schmelzen.

Ber. für $C_7H_7O_2NO$		Gefunden	
		I.	II.
C	54.90	55.24	— pCt.
H	4.57	5.02	— »
N	9.15	—	9.36 »

Krämer giebt an, dass Nitrosoorcin in dunkelrothen Prismen krystallisirt, welche sich bei  $110^{\circ}$  ohne zu schmelzen schwarz färben.

Bei einer Wiederholung der Krämer'schen Versuche zeigte sich, dass Orcin in der That weniger empfindlich ist als Resorcin, und dass sich auch nach obiger Methode Nitrosoorcin bildet, das erhaltene Product war jedoch ziemlich unrein und die Ausbeute gering.

#### Einwirkung von Chinondichlorimid auf Resorcin und Orcin.

In unserer ersten Abhandlung über Resorcinfarbstoffe (l. c.) theilten wir mit, dass Chinonchlorimid,  $O \cdot C_6H_4NCl$ , auf Resorcin unter Bildung von Resorufin reagirt, wenn beide Körper in concentrirt schwefelsaurer Lösung mit einander erwärmt werden. Es lag nun der Versuch nahe, durch Einwirkung von Chinondichlorimid,  $ClN \cdot C_6H_4NCl$ , auf Resorcin einen Körper herzustellen, welcher von Resorufin dadurch unterschieden ist, dass er statt des Chinonsauerstoffs eine Imidgruppe oder statt des Hydroxyls eine Amidogruppe enthält.

Löst man Chinondichlorimid und Resorcin in concentrirter Schwefelsäure, so findet keine Farbstoffbildung statt, dagegen geht diese leicht

von statten, wenn man beide Körper in alkoholischer Lösung auf einander reagieren lässt.

Die Ausbeute an Farbstoff ist dabei sehr gering und die entstehenden Nebenproducte erschweren die Reinigung ausserordentlich. Als wir daher beobachteten, dass bei Anwendung von Orcin statt des Resorcins die Bildung eines ganz ähnlichen Körpers, aber in sehr viel glatterer Weise vor sich ging, haben wir letzteren einer eingehenderen Untersuchung unterworfen.

Für die Darstellung der Substanz wurde Chinondichlorimid in etwa 20 Theilen heissen Alkohols gelöst und diese Lösung der molecularen Menge von Orcin, welches ebenfalls in Alkohol gelöst war, unter Erhitzen in demselben Maasse zugefügt, wie die Farbstoffbildung vor sich ging. Mischt man beide Lösungen von vornherein mit einander, so veranlasst die eintretende Reaction leicht ein heftiges Ueberkochen. Die Flüssigkeit nimmt eine schön carminrothe Farbe und gelbliche Fluorescenz an. Man erhitzt einige Stunden auf dem Wasserbade, fügt alsdann viel Wasser hinzu und versetzt mit Ammoniak bis zum Vorwalten eines Ueberschusses.

Die als braunvioletter Niederschlag abgeschiedene Base wird mit salzsäurehaltigem Alkohol ausgekocht, und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das schwerlösliche Sulfat in Form eines krystallinischen Niederschlages aus. Dieses Salz ist in reinem Wasser fast unlöslich, es löst sich jedoch leicht in heisser verdünnter Salzsäure und krystallisirt daraus beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Das Chlorhydrat zeigt im reinen Zustande fast dieselbe Eigenschaft. Vermuthlich rührt diese Unlöslichkeit in reinem Wasser von einer Dissociation dieser Salze her.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Salzsäure unter Anwendung von etwas Thierkohle konnte das Sulfat schliesslich in schönen, braunschillernden Nadeln erhalten werden.

Der Schwefelsäuregehalt der Verbindung ist jedoch keineswegs constant, sondern richtet sich nach der Menge des zur Lösung hinzugefügten Schwefelsäureüberschusses. Ebensowenig konnte in dem Chlorhydrat ein constanter Chlorgehalt gefunden werden, und verschiedene daraus dargestellte Platindoppelsalze ergaben wenig übereinstimmende Platinzahlen. Wir mussten deshalb auf die analytische Untersuchung der Salze verzichten und beschränkten uns auf die Analyse der freien Base. Man erhält dieselbe durch Fällen der heissen Lösung des Sulfats oder Chlorids mit Ammoniak, in Gestalt von kleinen braunen Nadeln, welche beim Trocknen einen grünen Metallglanz annehmen.

Die Analyse führte zu der Formel  $C_{13}H_{10}N_2O_2$ .

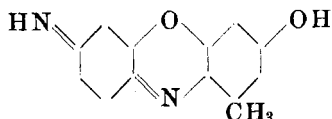
	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	69.03	69.07	68.89	— pCt.
H	4.43	4.66	4.58	— „
N	12.39	—	—	12.57 „

Die Base ist in Wasser fast unlöslich, sie löst sich in Alkohol mit rothvioletter Farbe.

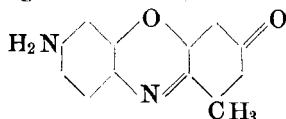
Die Lösung der Salze aber zeigt eine Färbung und Fluorescenz, welche von derjenigen einer alkalischen Resorufin- oder Orcirufinlösung fast nicht zu unterscheiden ist! Namentlich kommt die orangegelbe Fluorescenz in alkoholischer Lösung zur Geltung. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit blauvioletter Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser wieder in Roth übergeht. Auf Seide fixirt sich der Farbstoff mit einer Nüance, welche der Base näher steht als den Salzen, die schöne Fluorescenz fehlt der gefärbten Seidenfaser fast vollständig.

Eigenschaften und Zusammensetzung des Körpers deuten mit ziemlicher Sicherheit darauf hin, dass derselbe zum Resorufin in naher Beziehung steht.

Die Bildung des Körpers aus Dichlorchinonimid und Orcin liesse auf die nachstehende Constitutionsformel schliessen:



Die ausgesprochen basischen Eigenschaften der Verbindung, und die gänzliche Unlöslichkeit derselben in Alkalien würden aber viel eher für die zweite mögliche Formel:



sprechen.

Letztere wird ferner durch die Thatsache wahrscheinlich gemacht, dass der Körper ein Monacetylderivat bildet, während nach der ersten Formel die Bildung eines Diacetylderivates vorauszusehen wäre.

Wir erhielten ersteren Körper durch Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Die Verbindung ist in Alkohol und Eisessig sehr schwer löslich, löst sich jedoch leicht in heissem Anilin und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen, braunen, sternförmig gruppirten Nadeln. Durch Abwaschen mit Alkohol wurden diese von anhaftendem Anilin befreit und bei 120° getrocknet.

Die Analyse führte zu der Formel  $C_{13}H_9N_2O_2C_2H_3O$ .



	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	67.16	66.97	— pCt.
H	4.56	4.88	— »
N	10.45	—	10.51 »

Ein Diacetylderivat würde 65.80 pCt. Kohlenstoff, 4.51 pCt. Wasserstoff und 9.03 pCt. Stickstoff erfordern.

Bemerkenswerth ist, dass der Körper weder saure noch basische Eigenschaften besitzt. Ein Monacetylderivat eines Körpers, dem die erstere Constitutionsformel zukommt, müsste deutlich basisch sein, wenn sich die Acetylgruppe am Hydroxyl, sauer hingegen, wenn sich dieselbe an der Imidgruppe befände. Ein ferneres Argument für die zweite Formel liegt in der Thatsache, dass die Farbstoffsalze durch salpetrige Säure in eine Diazoverbindung übergeführt werden, welche sich mit Naphtolsulfosäuren zu Azofarbstoffen condensirt.

Es ist uns nicht gelungen, dieselben durch Kochen mit Wasser in den entsprechenden Resorufinfarbstoff überzuführen.

Der auf analoge Weise aus Chinondichlorimid und Resorcin dargestellte Farbstoff zeigt fast genau dieselbe Färbung und Fluorescenz, und dürfte wohl als der einfachste Repräsentant dieser Körperklasse anzusehen sein. Wir möchten für denselben, analog dem Resorufin den Namen »Resorufamin« vorschlagen. Der Orcinfarbstoff könnte alsdann als »Orcirufamin« bezeichnet werden.

Das Resorufamin bildet mit Säuren Salze, welche fast genau dasselbe Verhalten zeigen, wie diejenigen des Orcirufamins. Die geringe Ausbente an Farbstoff, welche man bei Einwirkung von Chinondichlorimid auf Resorcin, im Vergleich zum Orcinfarbstoff, erhält, erinnert an die bei Darstellung der Safranine gemachten Erfahrungen. Auch hier bildet sich der einfachste Repräsentant der Körperklasse, das Phenosafranin unverhältnissmässig schwieriger und mit geringeren Ausbeuten, als es bei den Homologen, den Tolsafraninen der Fall ist. Hier wie dort muss wohl diese Thatsache dem orientirenden Einfluss der Methylgruppe zugeschrieben werden, welche selbst an der Reaction keinen Antheil nimmt.

Basel. Universitätslaboratorium.