

## Über Resorcinfarbstoffe.

Von **P. Weselsky** und **R. Benedikt**.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. November 1884.)

Wir haben im Anschluss an eine Untersuchung über einige farbige Derivate der Resorcinäther<sup>1</sup> vor einigen Jahren das Studium der beiden merkwürdigen, als „Weselsky's Diazoresorcin und Diazoresorufin“ bekannten Körper wieder aufgenommen und bereits eine Reihe interessanter Daten gesammelt; es ist uns jedoch bisher nicht gelungen, die Arbeit vollständig zum Abschlusse zu bringen. Die Mittheilungen, welche Heinrich Brunner und Charles Krämer<sup>2</sup> vor Kurzem über denselben Gegenstand gemacht haben, zwingen uns, die bis heute gefundenen Resultate zu veröffentlichen, wobei wir gleich bemerken, dass dieselben in den meisten Punkten von den Angaben von Brunner und Krämer abweichen.

Auch wir sind der Ansicht und haben dieselbe auch schon ausgesprochen,<sup>3</sup> dass die Formeln, welche Weselsky zur Zeit der ersten Entwicklung der Structurtheorie aufgestellt hat, den Thatsachen durchaus nicht mehr entsprechen, sind aber auch heute noch nicht in der Lage, Näheres über die Constitution dieser Farbstoffe auszusagen. Wir können uns aber ebensowenig mit den jeder wissenschaftlichen Basis entbehrenden Formeln von Brunner und Krämer befremden. Wir gehen im Folgenden umsoweniger in eine genaue Analyse einer jeden einzelnen ein, als wir, wie wir zeigen werden, schon gegründete Zweifel an der Richtigkeit der von diesen Forschern aufgestellten empirischen Formeln hegen, wobei wir besonders auf unsere Analysen des mit grösster Sorgfalt gereinigten Acetyldiazoresorufins hinweisen.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, I., 886.

<sup>2</sup> Berl. Ber. 17. 1847, 1867 und 1875.

<sup>3</sup> l. c. pag. 887. Fussnote.

Unsere Arbeiten sind durch die Herren Bindschedler, Busch & Co. in Basel sehr gefördert worden, indem uns dieselben nicht nur grosse Quantitäten Diazo-resorcine und Diazo-resorufine zur Verfügung stellten, sondern uns auch werthvolle Mittheilungen über deren Darstellung und Verhalten machten.

### Weselsky's Diazo-resorcine.

Da wir uns bewusst waren, dass das Diazo-resorcine mit den wahren Diazo-Verbindungen in gar keinem Zusammenhange steht, machten wir den Vorschlag,<sup>1</sup> dasselbe vorläufig als „Weselsky's Diazo-resorcine“ zu bezeichnen. Brunner und Krämer ziehen dagegen vor, diese Verbindung Azoresorcine zu nennen, obwohl dieser Name von der allgemein gebräuchlichen chemischen Nomenclatur für einen ganz anderen Körper in Anspruch genommen wird. Wir bleiben daher auch noch weiter bei unserer Bezeichnung.

Das Verfahren Weselsky's<sup>2</sup> zur Darstellung des Diazo-resorcins kann insofern etwas abgeändert werden, als man grössere Mengen Resorcine auf einmal verarbeiten und ein im Verhältniss weit geringeres Quantum Äther anwenden kann.

Man löst z. B. 1 Kilo Resorcine in circa 40 Liter Äther.

Wie wir berichtet haben,<sup>3</sup> kann das Weselsky'sche Reagenz, die grüne, mit Salpetrigsäuredämpfen gesättigte Salpetersäure, mit Vortheil durch rothe, rauchende Säure ersetzt werden. Man erhält auf diese Weise ein weit reineres, krystallinisches Diazo-resorcine, während dem mit der grünen Säure dargestellten stets beträchtliche Mengen Diazo-resorufine beigemischt sind. Zahlreiche Ausbeuteversuche lieferten im Mittel 40—45, zuweilen auch 60 Procent vom angewandten Resorcine.

Der Stickstoff des Diazo-resorcins wird nur zum geringsten Theile von der Untersalpetersäure, zum grösseren von der Salpetersäure geliefert, was daraus hervorgeht, dass die in der angewendeten rothe Säuren enthaltene Untersalpetersäure bei weitem nicht genug Stickstoff enthält, um die erhaltene Quantität Farbstoff zu liefern.

---

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> Liebig's Annalen 162. 273.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie 2. 369. Fussnote.

Es wurden z. B. 10 Grm. Resorcin in 500 CC. Äther gelöst und mit 6 CC. rother Salpetersäure versetzt, welche im Cubikcentimeter 0.0383 Grm. Untersalpetersäure ( $N_2O_4$ ) enthielt. Die Ausbeute betrug genau 40 Grm. Diazo-resorcin. Nehmen wir für dasselbe den von Brunner und Krämer gefundenen niedrigen Stickstoffgehalt von 6.06% als richtig an, so enthalten 4 Grm. Diazo-resorcin 0.2424 Grm. Stickstoff, wovon die in 6 CC. der rothen Säure enthaltene Untersalpetersäure nur 0.0465, also kaum den fünften Theil liefern konnte.

Schon daraus folgt, dass die Auffassung von Brunner und Krämer irrig sein müsse, nach welcher sich bei der Darstellung des Diazo-resorcins zuerst durch die Einwirkung von salpetriger Säure Nitroso-resorcin bilde, welches sich dann unter Wasseraustritt mit Resorcin vereinige. Dies geht ferner noch daraus hervor, dass das Diazo-resorufin, welches seine Entstehung höchst wahrscheinlich einem derartigen Condensationsprocesse verdankt, nicht, wie Weselsky ursprünglich annahm und auch Brunner und Krämer meinen, ein Anhydrid, sondern, wie wir zeigen werden, ein Reductionsproduct des Diazo-resorcins ist.

Salze des Diazo-resorcins. Brunner und Krämer geben an, dass sich Diazo-resorcin und Diazo-resorufin „nicht nur mit Basen, sondern auch mit Säuren zu Salzen verbinden.“ Diese Beobachtung ist nicht neu, da wir das Verhalten von Diazo-resorcin gegen Salpetersäure und Schwefelsäure bereits beschrieben haben.<sup>1</sup> Die Verbindungen sind so lose, dass sie schon beim Kochen mit Wasser zerfallen, das Diazo-resorcin ist somit eine sehr schwache Base. Der basische Charakter nimmt nun bekanntlich durch den Eintritt von Halogenen rasch ab (vergl. z. B. Anilin und Bromaniline) und es erscheint daher ganz unverständlich, wie Brunner und Krämer die beim Bromiren von Diazo-resorcin und Diazo-resorufin in alkalischer Lösung entstehenden Producte, welche die Behandlung mit Wasser und sogar ein längeres Kochen in alkoholischer Lösung vertragen, ohne Bromwasserstoffsäure abzugeben, als Bromhydrate auffassen können. Es geschieht dies offenbar nur, um auch diese Producte in die willkürlich aufgestellten Formeln zu pressen.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, I., 889.

### Diazo-resorufin.

Diazo-resorufin wurde in der Fabrik der Herren Bindschedler, Busch & Co. in grösseren Mengen durch Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf Resorcin, dargestellt. Die Vorschrift von Brunner und Krämer stimmt ziemlich genau mit dem dabei befolgten Verfahren überein. Auf die Reinigung des Productes, welchem andere Farbstoffe sehr hartnäckig anhaften, wurde die grösste Sorgfalt verwendet.

Die Darstellung des Diazo-resorufins aus Resorcin und Nitro-resorcin nach dem Patente von Bindschedler, Busch & Co.<sup>1</sup> ist weniger vorthellhaft, weil die Bereitung grösserer Mengen des Mononitro-resorcins auf Schwierigkeiten stösst. Diese Bildungsweise ist aber, wie auch Brunner und Krämer mit Recht hervorheben, theoretisch wichtig, weil dadurch bewiesen wird, dass das Diazo-resorufin nicht der von Liebermann<sup>2</sup> aufgestellten Formel entspricht, nach welcher es vom Dinitro-resorcin abstammen würde.

Aus welchem Grunde die Condensation von Nitro-resorcin und Resorcin gerade nach dem von Brunner und Krämer gegebenen Schema verlaufen soll, ist uns nicht ersichtlich, und wir haben wohl noch mehr Grund an der Richtigkeit dieser Hypothese zu zweifeln, wenn wir uns vor Augen halten, dass es noch gar nicht erwiesen ist, dass die Nitro-resorcine wahre Nitroverbindungen sind. Sind doch die bisherigen Ansichten über diese Körperklasse durch die schönen Untersuchungen Heinrich Goldschmidt's stark erschüttert worden!

Weselsky, welcher das Diazo-resorufin durch Erhitzen von Diazo-resorcin mit concentrirter Schwefelsäure auf 210° zuerst darstellte, hielt dasselbe für ein durch Wasseraustritt entstandenes Condensationsproduct des Diazo-resorcins und dieser Anschauung schliessen sich auch Brunner und Krämer an.

Wir haben dagegen nachgewiesen, dass das Diazo-resorcin durch Reduction in Diazo-resorufin übergeht.

Die blaue Lösung von Diazo-resorcin in verdünntem Ammoniak nimmt z. B. bei Zusatz von wenig Zinkstaub sofort die

<sup>1</sup> Deutsches Pat. 14622 vom 30. December 1880.

Farbe und Fluorescenz der Diazoresorufinlösungen an, versetzt man nun mit Salzsäure, so fällt Diazoresorufin. In dieser Weise dargestellt enthält es häufig noch unreducirtes Diazoresorcin, deshalb verfährt man noch besser so, dass man so lange Zinkstaub hinzufügt, bis die Flüssigkeit in Folge der Bildung von Hydrodiazoresorufin vollständig entfärbt ist. Dann filtrirt man ab, oxydirt durch Einblasen von Luft und fällt mit Salzsäure.

Auch durch Kochen seinersehrverdünnten ammoniakalischen Lösung mit Natriumbisulfit lässt sich Diazoresorcin in sehr reines Diazoresorufin überführen.

Ähnlich wirken andere alkalische Reductionsgemenge, wie Traubenzucker und kohlensaures Natron, Eisenvitriol und Ammoniak etc.

Saure Reductionsmittel, z. B. Zinn und Salzsäure verwandeln das Diazoresorcin in salzsaures Hydrodiazoresorufin (Weselsky).

Die Umwandlung von Diazoresorcin in Diazoresorufin gelingt sehr gut mit saurer Eisenchlorürlösung. Man kocht 1 Theil Diazoresorcin mit 2 Theilen Eisenchlorür und 10 Theilen rauchender Salzsäure, bis sich alles zu salzsaurem Hydrodiazoresorufin gelöst hat und verdünnt sodann mit Wasser. Nun kommt das bei der Reduction gebildete Eisenchlorid zur Wirkung, es oxydirt die Hydroverbindung zu Diazoresorufin, welches ausfällt.

Man erhält nach diesen verschiedenen Verfahren sehr gute Ausbeuten, meist 80 bis 90% vom angewandten Diazoresorcin.

Diazoresorufin bildet sich ferner in geringer Menge bei der Oxydation von salzsaurem Amidoresorcin mit rothem Blutlaugensalz, neben einem Farbstoff, welcher sich in Ammoniak mit blauer Farbe ohne Fluorescenz löst.

Die Angabe von Brunner und Krämer, dass „hydratisirende Agentien, z. B. verdünnte Alkalien den Hydroazoresorufinäther (Weselsky's Hydrodiazoresorufin) zuerst in Azoresorufin, dann in Azoresorcin (Diazoresorcin) verwandeln, können wir nicht bestätigen. Wir haben nie beobachtet, dass alkalische Lösungen von Diazoresorufin in Diazoresorcin übergehen.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Diazoresorufin. Dieser Versuch wurde in der Hoffnung unternommen, dass es gelingen werde, das Diazoresorufin durch energische

Reduction in einfachere Bestandtheile zu zerlegen und dadurch Einblick in seine Constitution zu erlangen.

Kocht man Diazoresorcin oder Diazoresorufin mit Zinn und Salzsäure, so bildet sich zuerst salzsaures Hydrodiazoresorufin, welches beim Erkalten in Nadeln auskrystallisirt. Bei fortgesetztem Kochen kommt man aber schliesslich dahin, dass auch nach dem Erkalten Alles gelöst bleibt. Man verdünnt mit Wasser, fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus und kocht nach dem Abfiltriren im Kohlensäurestrom ein.

Beim Erkalten scheidet sich eine grünlichweisse Masse aus, welche aus mikroskopischen durchsichtigen Kügelchen besteht. Dieser Körper löst sich im Wasser sehr leicht auf, concentrirte Salzsäure fällt ihn unverändert aus. Exponirt man seine wässrig-ammoniakalische Lösung der Luft, so färbt sie sich sofort prachtvoll blau. Vollendet man die Oxydation durch Einblasen von Luft, so kann man hernach mit Salzsäure einen schwarzbraunen, amorphen Farbstoff ausfällen, welcher sich in Ammoniak und in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst und Seide purpurbraun färbt.

Aus den Mutterlaugen des grünlichen Reductionsproductes schieden sich beim weiteren Eindampfen neben neuen Partien desselben Körpers nur ganz geringe Mengen sehr feiner zerfliesslicher Nadeln aus, welche zur weiteren Untersuchung nicht hinreichten.

Eine glatte Spaltung des Diazoresorufins in einfachere Bestandtheile ist uns demnach nicht gelungen.

Verhalten gegen Kalilauge. Kocht man Diazoresorufin mit Kalilauge, so tritt selbst bei ziemlich starker Verdünnung (4—5 Theile Kalihydrat in 100 Theilen Wasser) sehr rasch eine Farbenveränderung ein. Die prachtvoll zinnoberrothe Fluorescenz verschwindet und die Flüssigkeit wird dunkelblau. Beim Ansäuern scheidet sich ein Farbstoff aus, welcher dem bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure und Reoxydation des Productes erhaltenen sehr ähnlich ist. Er ist vielleicht mit dem Resorcinblau identisch, welches Benedikt und Julius<sup>1</sup> beim Erhitzen von Resorcin mit salpeterigsaurem Kali erhalten haben.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie. V., 534.

Auch das Diazoresorcin verändert seine Farbe beim Kochen mit verdünnter Kalilauge. Die Lösung wird zuerst intensiver blau, bei weiterem Kochen schmutzig blau und endlich nahezu farblos.

### Acetyldiazoresorufin.

Krämer und Brunner erhielten Acetyldiazoresorufin beim Erhitzen von Diazoresorcin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Sie beschreiben es als eine gelbbraune amorphe Masse, die aus keinem Lösungsmittel krystallisirt erhalten werden konnte. Sie haben offenbar ein ganz unreines Product in Händen gehabt.

Auch wir haben Diazoresorcin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt. Die Masse wurde nach dem Kochen am Rückflusskühler in Wasser eingegossen, der Niederschlag gesammelt, getrocknet und mit Benzol ausgekocht. Es ging sehr viel Acetyldiazoresorufin in Lösung, während ein Rückstand hinterbleibt, der sich in Alkalien mit carmoisinrother Farbe ohne Fluorescenz löst.

Zur Darstellung von Acetyldiazoresorufin geht man jedoch am besten vom Diazoresorufin selbst aus, indem man 1 Theil desselben mit  $\frac{1}{2}$  Theil Natriumacetat und 2 Theilen Essigsäureanhydrid kocht. Man giesst in Wasser ein und krystallisirt den Niederschlag aus absolutem Alkohol, Eisessig oder am besten aus Benzol um.

Das Acetyldiazoresorufin besteht aus orangefarbigem glänzenden Schuppen, welche unzersetzt schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen sublimiren. Diese Verbindung ist weit leichter löslich als das Diazoresorcin und Diazoresorufin, viel leichter umzukrystallisiren und zu reinigen. Sie kann daher sehr gut zur Controle der bisher giltigen Formeln der Resoreinfarbstoffe dienen.

Die Analyse ergab für drei Präparate verschiedener Bereitung, von denen das eine aus Alkohol, das zweite aus Benzol und das dritte aus Eisessig krystallisirt war, folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
C . . . . .	65·29	65·41	65·45
H . . . . .	3·74	3·88	3·88
N . . . . .	5·79	6·62	6·08

Diese Resultate stimmen mit Weselky's Resorufinformel nicht überein, der Stickstoff ist viel zu niedrig, der Wasserstoff zu hoch gefunden. Noch grösser ist jedoch die Differenz mit den von Brunner und Krämer gegebenen Zahlen und der daraus abgeleiteten Formel, wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{36}H_{16}(C_2H_3O)_2N_4O_9$ (Weselsky)	Berechnet für $C_{24}H_{14}(C_2H_3O)_2N_2O_7$ (Brunner u. Krämer)
C . . . 65·38	65·39	63·63
H . . . 3·83	3·00	3·78
N . . . 6·49	7·63	5·30

Es unterliegt demnach kaum einem Zweifel, dass die Weselsky'schen Formeln der Resoreinfarbstoffe werden abgeändert werden müssen, wir wollen dies aber nur auf Grund eines ganz ausreichenden analytischen Materiales versuchen, welches uns heute noch nicht vollständig zur Verfügung steht.

### Äther des Diazo-resorufins.

Unter dem Namen Azoresorufindimethyläther beschreibt Krämer einen Körper, den man erhält, wenn man *p*-Nitrotoluol mit Resorcin und Schwefelsäure erhitzt. Derselbe entspricht einem Diazo-resorufin, „in welchem 2 Atome Wasserstoff der beiden Hydroxylgruppen durch Methyl vertreten sind.“ Der Körper löst sich in Alkalien „mit purpurrother Farbe und herrlicher zinnoberrother Fluorescenz“. Es ist nun an und für sich schon mehr als unwahrscheinlich, dass sich ein Äther, der keine freie Hydroxylgruppe enthält, in Alkalien löse, wir haben aber überdies die Unlöslichkeit der Äther der hieher gehörigen Farbstoffe speciell für den Diäthyläther des Diazo-resorcins nachgewiesen.<sup>1</sup> Somit ist auch diese Reaction von Krämer irrig gedeutet worden.

### Fluorescirendes Resorcinblau.

Unter diesem Namen ist von der Firma Bindschedler, Busch & Co. versuchsweise ein Farbstoff in den Handel gebracht worden, welcher ein Bromderivat des Diazo-resorufins ist. Zu

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie. I., 889.



seiner Bereitung löst man sorgfältig gereinigtes Diazo-resorufin in kohlen-saurem Kali auf, fügt Brom hinzu und fällt den Farbstoff mit Salzsäure aus. Der Niederschlag wird gewaschen und in das Natron- oder Ammonsalz übergeführt.

Das „fluorescirende Blau“ ist in der zehnpcentigen Paste des Handels in Form grünglänzender, sehr kleiner Nadelchen enthalten. Es löst sich sehr schwer im Wasser und in absolutem Alkohol, leichter in verdünntem Alkohol, aus welchem es in grösseren Krystallen erhalten werden kann. Die Lösungen sind blau mit prachtvoll rother Fluorescenz. Auch von concentrirter Schwefelsäure wird es mit blauer Farbe aufgenommen.

Aus sauren Bädern auf Seide oder Wolle gefärbt, gibt es blaue Töne mit lebhafter rother Fluorescenz. Die Färbungen sind vollständig säure-, licht- und luftecht.

Den freien Farbstoff kann man durch gelindes Erwärmen der käuflichen Paste mit starker Salzsäure erhalten oder man fällt eine Lösung von salzsaurem Hydrodiazo-resorufin mit in Salzsäure gelöstem Brom. Nach dem Umkrystallisiren aus Toluol bildet er braune Nadeln, welche in Wasser unlöslich sind und sich in Alkohol nur wenig leichter lösen, wie seine Salze.

Die Analyse der freien Säure ergab:

	I.	II.
C . . . . .	28·91	28·50
H . . . . .	0·87	1·14
Br . . . . .	59·28	—

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass der Farbstoff auf je 6 Atome Kohlenstoff 2 Atome Brom enthält.

### Nicht fluorescirendes Blau.

Versetzt man eine verdünnte alkalische Lösung von Diazo-resorcin (1 Molekül Diazo-resorcin, 9 Moleküle Ätzkali) mit Bromwasser (12 Moleküle Brom), so erhält man eine dunkelpurpurne flockige Ausscheidung, welche man abfiltrirt und so lange wäscht, bis das Filtrat eine rein blaue, wenn auch nur schwache Färbung zeigt. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist erhält man schöne grüne Krystallnadeln, welche bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	I.	II.
Br . . . . .	52·88	52·18
K . . . . .	6·15	6·73
N . . . . .	2·83.	

Die weingeistigen Lösungen dieses Farbstoffes fluoresciren nicht, sie sind rein blau, ebenso die Lösung in Schwefelsäure.

Beim Erwärmen mit Schwefelsäure und bei der Behandlung mit reducirenden Agentien geht er sehr leicht in das „fluorescirende Blau“ über, geradeso, wie sich Diazo-resorufin in Diazo-resorcin verwandelt.

Auf Seide und Wolle gibt er ein sehr schönes, echtes und leichtbeständiges Blau, nur ist es sehr schwer zu vermeiden, dass sich beim Färben ein Theil des Farbstoffes zu fluorescirendem Blau reducire, wodurch der schöne grünblaue Ton in ein Röthlichblau übergeht. Auch nehmen damit gefärbte Fasern schon beim Dämpfen die Farbe und Fluorescenz des Diazo-resorufin-derivates an.

---

Wir setzen die Versuche über alle besprochenen Körper fort und hoffen, in nicht gar zu langer Zeit unsere Mittheilungen vervollständigen zu können.

---