

## Über Resazoin und Resorufin.

Von Edmund Ehrlich.

(Aus dem chem. Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1887.)

Heinrich Brunner und Charles Krämer<sup>1</sup> haben es für nöthig erachtet, die bisher als Weselsky's Diazo-resorcine und Diazo-resorufin bekannten Farbstoffe auf die Namen Azoresorcine und Azoresorufin umzutaufen.

Da nun die letztere Bezeichnung ebenso unzutreffend ist als die erste, welche nur der Bequemlichkeit halber bisher beibehalten wurde, schlägt Herr Dr. Benedikt, welcher mich zu den in Folgendem beschriebenen Versuchen angeregt hat, vor, die genannten Verbindungen in Zukunft Resazoin und Resorufin zu nennen. Damit ist Verwechslungen mit den wahren Diazo- und Azoderivaten des Resorcins vorgebeugt, auch sind die neuen Namen unter möglichster Anlehnung an die alten gebildet.

Meine Versuche erstrecken sich in erster Linie auf das Verhalten des Resazoins bei der Oxydation.

Die Hoffnung, dabei zu einfacher zusammengesetzten Spaltungsproducten von bekannter Constitution zu kommen, deren Entstehung einen Schluss auf die Formel des Resazoins gestatten würde, hat sich leider nicht erfüllt. Dennoch theile ich die Resultate meiner Arbeit schon jetzt mit, weil Bernthsen<sup>2</sup>, welcher so glücklich war, das vermuthliche Chromogen der Phenolfarbstoffe zu entdecken, Untersuchungen über diese Körpergruppe in Aussicht gestellt hat.

---

<sup>1</sup> Berl. Ber. 17. 1847.

<sup>2</sup> Berl. Ber. 20. 942.

### Oxydation des Resazoïns.

Je 10 Grm. Resazoïn werden bei gewöhnlicher Temperatur in 500 Ccm. zehnpcentiger Kalilauge gelöst, mit 500 Ccm. käuflichem dreipcentigen Wasserstoffhyperoxyd gemischt und so lange gekocht, bis sich keine Gasblasen mehr entwickeln. Die Farbe der Flüssigkeit geht dabei von blau durch schwarzblau, violett und braun in braungelb über. Man filtrirt ab, lässt erkalten und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Nach längerem Stehen scheidet sich ein hellbrauner krystallinischer Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen wird. Er besteht der Hauptmasse nach aus einer neuen Verbindung, dem Oxyresazoïn, und enthält daneben noch wechselnde Mengen eines amorphen Körpers. Die Ausbeute an rohem Oxyresazoïn beträgt circa 33 Procent.

Das Filtrat gibt an Äther noch kleinere Mengen Oxyresazoïn ab, welche vornehmlich in die beiden ersten Auszüge gehen. Die weiteren Ausschüttlungen liefern beim Verdunsten nur harzartige braune Schmierer, enthalten jedoch ebenso wie die vorhergehenden geringe Mengen des bei 115° schmelzenden Nitroresorcins. Man kann dasselbe durch Kochen der trockenen Rückstände mit Schwefelkohlenstoff leicht extrahiren und durch successives Umkrystallisiren aus Wasser und Benzol reinigen, wobei man es zuweilen in Form grösserer, wohl ausgebildeter Krystalle erhält.

Die Quantität des erhaltenen Nitroresorcins war stets eine so geringe, dass dasselbe kaum als ein Oxydationsproduct des Resazoïns betrachtet werden kann, sondern wohl aus einer Verunreinigung des rohen Resazoïns entstanden sein muss. Davon aber haben wir uns durch Auskochen des verwendeten Resazoïns mit Schwefelkohlenstoff überzeugt, dass es darin nicht schon fertig gebildet vorhanden war.

Ich will dabei darauf hinweisen, dass Mononitroresorcine mit Wasserstoffhyperoxyd leicht in das entsprechende Nitroderivat übergeführt werden kann, welche Umwandlung mit anderen Oxydationsmitteln bisher nicht gelungen ist.

Ich habe zum Beispiel 40 Grm. rohes Mononitroresorcinnatrium in einem Liter Wasser gelöst, mit 100 Ccm. zehnpcentiger Kalilauge und 300 Ccm. Wasserstoffhyperoxyd versetzt und erhitzt. Selbst beim Kochen trat keine Gasentwicklung ein. Dann

wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und das Product aus Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute an Nitroproduct betrug 18 Grm., lässt sich aber ohne Zweifel noch erhöhen.

Oxyresazoïn. Kocht man das rohe Oxyresazoïn mit 50-procentigem Weingeist aus und filtrirt, so hinterbleibt auf dem Filter eine verhältnissmässig geringe Menge eines gelben, amorphen, auch in absolutem Alkohol nahezu unlöslichen Körpers, welcher von Alkalien mit gelber Farbe gelöst wird und beim Ansäuern wieder amorph ausfällt. Aus dem weingeistigen Filtrat scheidet sich das Oxyresazoïn beim Erkalten in bräunlichen Nadeln oder Blättchen aus, welche nur sehr schwer nahezu farblos erhalten werden können.

Das Oxyresazoïn ist nicht unzersetzt schmelzbar und gibt beim Erhitzen einen kohligen Rückstand und ein theilweise krystallinisches Sublimat.

In concentrirter Salzsäure und in Eisessig löst es sich auf und fällt bei Wasserzusatz wieder unverändert aus. In Ammoniak und Alkalien löst es sich mit röthlichgelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz, die namentlich nach Zusatz von Alkohol intensiv hervortritt. Doch ist es nicht unmöglich, dass diese Farbenerscheinung von der braunfärbenden Verunreinigung herrührt.

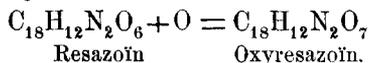
Zur Analyse wurden zwei verschiedene Fractionen aus Weingeist (I. und II.) und die aus Salzsäure umkrystallisirte Substanz (III.) verwendet, nachdem sie bei 100° C. getrocknet worden waren.

	Gefunden			Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2O_7$
	I.	II.	III.	
C . . . .	58·54	58·77	58·25	58·69
H . . . .	3·54	3·35	3·53	3·26
N . . . .	8·30	8·27	—	7·61
O . . . .	—	—	—	30·43

Unter Zugrundelegung der alten Formel von Weselsky, über deren Richtigkeit bereits von Weselsky und Benedikt<sup>1</sup> Zweifel erhoben worden sind, die aber doch noch der Wahrheit

<sup>1</sup> Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. 1884. Nov.-Heft.

näher zu kommen scheint als die von Brunner und Krämer aufgestellte, vollzieht sich somit die Bildung des Oxyresazoïns nach der Gleichung:



Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung liefert das Resazoïn ebenfalls Oxyresazoïn, doch verläuft die Reaction lange nicht so glatt wie mit Wasserstoffhyperoxyd.

Oxyresazoïn gibt bei nicht zu lange andauernder Behandlung mit Zink- und Schwefelsäure oder mit Zinkstaub und Ammoniak ein krystallisirendes Reductionsproduct. Man erhält dasselbe am leichtesten in folgender Weise.

Man löst einen Theil Oxyresazoïn in 7 Theilen Wasser und 10 Theilen Ammoniak und erwärmt mit Zinkstaub. Die zuerst gelbe Lösung entfärbt sich rasch, wird aber bei Luftzutritt von der Oberfläche her rasch violett. Man giesst nun, ohne vom Zinkstaub abzufiltriren, in verdünnte Schwefelsäure ein, filtrirt nach dem Erkalten ab, extrahirt den Rückstand mit verdünntem Ammoniak und filtrirt die Lösung in verdünnte Schwefelsäure, wobei sich das Reductionsproduct in farblosen, langen Nadeln abscheidet. Endlich krystallisirt man aus Wasser um.

Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_7$  stimmen. Die Substanz war bei  $100^\circ \text{C}$ . getrocknet worden.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C. . . . .	57·56	57·57	57·87	58·06
H. . . . .	4·58	4·56	4·62	4·30
N. . . . .	7·22	—	—	7·53
O. . . . .	—	—	—	30·11

Sämmtliche Stickstoffbestimmungen sind nach Dumas ausgeführt.