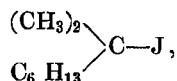


Wenn die durch die Analyse ermittelten Werthe etwas höher sind als sie von der Theorie für das Silbersalz der Capronsäure verlangt werden, so ist dies jedenfalls dem Umstände zuzuschreiben, dass das Capronat noch mit etwas Acetat vermengt war.

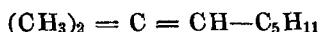
Ein kleiner Theil des Natriumsalzes wurde in die Zinkverbindung übergeführt. Dieselbe krystallisiert in mikroskopisch kleinen zu Aggregaten vereinigten platten Nadeln. Beim Trocknen derselben im Wasserstoffstrom trat bei 90° Zersetzung ein, so dass der Rückstand nicht analysirt werden konnte.

Nonylen aus Dimethylhexylcarbinol.

Das Dimethylhexylcarbinol geht beim Einleiten von Jodwasserstoffsäure in das Jodid,



über. Aus letzterem wurde durch Kochen mit alkoholischem Kali ein Nonylen gewonnen, welches bei 140—144° siedete. Ob dasselbe mit dem früher beschriebenen identisch oder ob ihm die Constitution



zukommt, konnte nicht weiter untersucht werden.

544. R. Nietzki: Synthese des Weselsky'schen Resorcinblaus.

(Eingegangen am 29. October.)

Bei Gelegenheit einer mit A. Dietze und W. Mäckler¹⁾ gemeinsam veröffentlichten Arbeit, welche die Weselsky'schen Resorcinfarbstoffe zum Gegenstand hatte, schlug ich vor, die von dem Entdecker gewählten Namen »Diazoresorcin und Diazoresorufin« zeitgemäß in Resazurin und Resorufin umzuändern. Es war dabei übersehen worden, dass schon früher durch A. Ehrlich²⁾ die Namen Resazoïn und Resorufin für dieselben Körper vorgeschlagen waren. Herr Benedikt, welcher mich auf die Anfangs übersehene Ehrlich'sche Publication

¹⁾ Diese Berichte XXII, 3020.

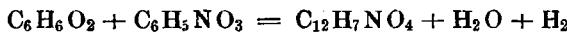
²⁾ Wiener Monatshefte 8, pag. 425.

aufmerksam machte, erklärte sich mit dem von mir gewählten Namen Resazurin einverstanden, ich will denselben daher auch für die Zukunft beibehalten.

Während die Constitution des Resorufins ($C_{12}H_7NO_3$) durch die vorliegenden Arbeiten wohl mit ziemlicher Sicherheit festgestellt werden konnte, muss diejenige des um ein Sauerstoffatom reicheren Resazurins noch als zweifelhaft hingestellt werden. Resorufin konnte man durch verschiedene ziemlich glatte Synthesen erhalten, welche für die angenommene Constitutionsformel willkommene Stützen lieferten, die einzige bekannte Bildungsweise des Resazurins aber war bisher die von Weselsky entdeckte: bei Behandlung einer ätherischen Resorcinlösung mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure. Die nachstehende, von mir beobachtete Bildungsweise des Körpers scheint nun sowohl auf die an sich etwas dunkle Weselsky'sche Reaction, als auf die Constitution des Resazurins einiges Licht zu werfen. Schon früher wurde von Brunner beobachtet, dass bei der Einwirkung von Mononitrosoresorcin auf Resorcin in verdünnt schwefelsaurer Lösung ein in Alkalien mit blauer Farbe löslicher Körper entsteht, der mit dem Resazurin einige Aehnlichkeit besitzt. Derselbe löst sich jedoch mit blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure, während die entsprechende Resazurinlösung roth erscheint, lässt sich ausserdem durch Reduction nicht in Resorufin überführen.

Dieser Farbstoff ist demnach kein Resazurin, er zeigt vielmehr, wie schon früher bemerkt, so grosse Aehnlichkeit mit dem sogenannten Lakmoïd, dem Resorcinblau von Benedikt und Julius, dass seine Identität mit diesem wahrscheinlich ist.

Resazurin könnte mit Nitrosoresorcin und Resorcin nur unter Austritt von einem Wassermolekül und zwei Wasserstoffatomen nach der Gleichung:



entstehen.

Es lag somit nahe, die obige Reaction bei Gegenwart eines Oxydationsmittels zu versuchen. In der That wurde Resazurin leicht nach folgendem Verfahren erhalten:

Gleiche Moleküle Mononitrosoresorcin und Resorcin werden kalt in Alkohol gelöst (auf 1 Theil Resorcin 15 Theile des Letzteren) und etwa 1 Molekül geschlemmter Braunstein in der Lösung fein suspendirt. Unter Kühlung lässt man ca. 2 Moleküle Schwefelsäure, die vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde, allmählich hinzulaufen.

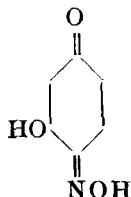
Nach einiger Zeit nimmt die Lösung eine intensiv kirschrothe Färbung an. Sobald ein Tropfen auf Filtrirpapier beim Betupfen mit Ammoniak einen rein blauen Fleck ohne gelblichgrünen Rand

(von unverändertem Nitrosoresorcin herrührend) bildet, filtrirt man vom Braunstein ab, und fällt mit Wasser. Röhrt man den entstandenen braunrothen Niederschlag mit nicht zu verdünnter Sodalösung an, so erstarrt nach einiger Zeit die anfangs entstehende blaue Lösung zu einem Brei von grünen Resazurinnatriumkristallen. In der Mutterlauge befindet sich reichlich rothes Resorufinnatrium. Resorufin bildet sogar das Hauptproduct der Reaction, wenn man das Gemisch vor dem Fällen längere Zeit stehen lässt.

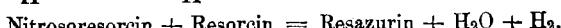
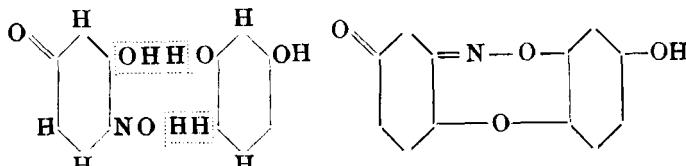
Vermuthlich übt hier der Alkohol oder etwas gebildeter Aldehyd eine reducirende Wirkung auf das Resazurin aus. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass sich bei der Weselsky'schen Reaction ein ähnlicher Vorgang abspielt, wie in dem obigen Process. Die vorhandene salpetrige Säure wirkt zunächst auf das Resorcin unter Bildung der Mononitrosoverbindung, welche sich sofort unter dem oxydirenden Einfluss der Salpetersäure mit dem überschüssigen Resorcin zu Resazurin condensirt. Der Umstand, dass bei dieser Oxydation wieder salpetrige Säure entsteht, erklärt die schon von Weselsky erwiesene Thatsache, dass die für die Reaction nothwendige Menge dieser Säure viel zu gering ist, um den ganzen Stickstoffgehalt des Reactionsproduktes herzugeben.

Wenn nun die obige Bildungsweise des Resazurins auch nicht im Stande ist, einen sicheren Anhalt für die Constitution dieses Körpers zu geben, so zeigt sie doch mit Sicherheit, dass hier, ebenso wie bei der Bildung des Resorufins, das Mononitrosoresorcin als Zwischenphase auftritt.

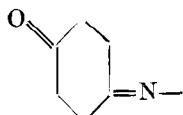
Wir müssen letzteren Körper vom gegenwärtigen Standpunkt der Wissenschaft wohl als das Monoxim des Oxychinons betrachten, und ihm die nachstehende Constitutionsformel ertheilen:



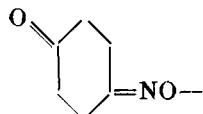
Es läge nahe, die Bildung des Resazurins entsprechend dem nachstehenden Schema aufzufassen:



Das Resazurin unterscheidet sich bei Annahme der obigen Constitutionsformel dadurch vom Resorufin, dass es statt des dort vorhandenen Chinonimidrestes:



einen ebensolchen Rest des Chinonoxims:



enthält, eine Auffassung, welche bei dem sonst sehr ähnlichen Verhalten dieser beiden Gruppen, für mich nichts Unwahrscheinliches hat. Dem Einwand, welcher mir von befreundeter Seite gegen obige Formel erhoben wurde, dass sie einen siebengliedrigen Ring enthält, lässt sich leicht begegnen, wenn man den Stickstoff der Oximgruppe als fünfwerthig betrachtet und diese in folgender Weise schreibt:



Die früher im Resazurin angenommene cedriretartige Bindung zweier Sauerstoffatome giebt ebenfalls zur Bildung eines Siebenringes Veranlassung und wird um so weniger haltbar, wenn man bedenkt, dass die bisher angenommene Formel des Cedrirets mit der heutigen Auffassung der Chinone als Doppelketone nicht mehr vereinbar ist, und einer entsprechenden Modification bedarf. Zu der obigen Darstellungsmethode des Resazurins sei bemerkt, dass sie als solche vor der alten Weselsky'schen keinen wesentlichen Vortheil bietet, da dort als Nebenproduct das Resorufin noch reichlicher entsteht als bei der Letzteren.

Basel, Universitätslaboratorium.