

Einwirkung von Kalihydrat auf Anthrarufin.

Kocht man das Anthrarufin mit Kalilauge, so scheidet sich, wenn dieselbe eine gewisse Concentration erlangt hat, ein braunrothes Kalisalz in Form von Nadeln ab; verdampft man weiter, so bildet sich ein indigoblaues Salz, welches auf Zusatz von Wasser wieder in die blaurothe Modification übergeht. Erhitzt man endlich bis zum Schmelzen, so resultirt eine dunkelblaue, stark metallglänzende Masse, die sich in Wasser mit blauvioletter Farbe auflöst. Es zeigte sich jedoch noch die Anwesenheit von unangegriffenem Anthrarufin; nach Entfernung desselben wurde nach Zusatz von Salzsäure eine braungelbe Substanz erhalten und diese zur weiteren Reinigung sublimirt. Man erhält so kleine, rothe Nadeln, vermuthlich das betreffende Trioxyanthrachinon darstellend. Sie haben folgende Eigenschaften:

Löslich in Kalilauge mit indigoblaue Farbe.

Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Alkoholisches Bleiacetat giebt einen blauvioletten Niederschlag.

Alkoholisches Kupferacetat eine blaue Lösung.

Wir müssen die Charakterisirung dieses Körpers als Purpurin, (es scheint von allen bekannten verschieden zu sein) aufschieben, bis uns eine etwas grössere Menge davon zur Verfügung stehen wird. Der Schmelzprocess gab, wie dies bei Anwendung einer kleinen Menge Substanz und einer verhältnissmässig hohen Temperatur wohl natürlich ist, eine sehr geringe Ausbeute.

Wir haben vergebliche Versuche gemacht, das Metabenzbioxyanthrachinon und das Anthrarufin in etwas grösserer Menge aus der Oxybenzoesäure zu gewinnen; wir haben zu dem Zweck noch verschiedene andere wasserentziehende Mittel auf dieselbe einwirken lassen, sind aber schliesslich wieder zur Schwefelsäure zurückgekommen.

Vielleicht begegnen wir dem Anthrarufin einmal auf anderem Wege und in grösserer Menge, so dass wir sein Verhalten in der Kalischmelze und den dabei gebildeten Körper näher studiren können, seine interessanten Eigenschaften fordern wohl dazu auf.

Manchester, 23. Mai 1878.

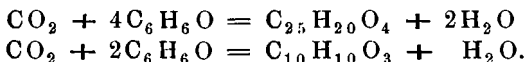
296. P. Gukassianz: Ueber die Bildung des rohen Corallins.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Die sehr umfassenden Untersuchungen über den Farbstoff, welchen Schmitt und Kolbe zuerst durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure darstellten, haben bisher den Verlauf der Reaction selbst noch nicht aufgeklärt, namentlich ist es unent-

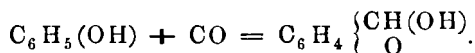
schieden, welche Rolle die Oxalsäure bei der Bildung des Corallins spielt.

A. Baeyer (diese Ber. IV, 660) hat früher die Ansicht ausgesprochen, es sei die bei der Zersetzung der Oxalsäure frei werdende Kohlensäure, welche entweder mit zwei, oder mit vier Molekülen Phenol, unter Abspaltung von einem, resp. zwei Wassermolekülen, in Wechselwirkung trete, so dass die Bildung des Corallins nach folgender Reaktionsgleichung verlaufe:

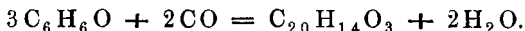


Nach dieser Auffassung spielt das Kohlensäure-Anhydrid, wie Baeyer ausdrücklich hervorhebt, dieselbe Rolle gegenüber dem Phenol, wie das Phtalsäure-Anhydrid bei der Bildung des Phtaleins.

Kolbe (Journ. f. pr. Chem. 113, 204) hat in einer Anmerkung zu der Arbeit von H. Fresenius über Corallin das letztere als formilirtes Phenol aufgefasst, und er interpretirt die Bildung desselben durch eine einfache Addition des bei der Zersetzung der Oxalsäure nascirenden Kohlenoxyds zu 1 Mol. Phenol.



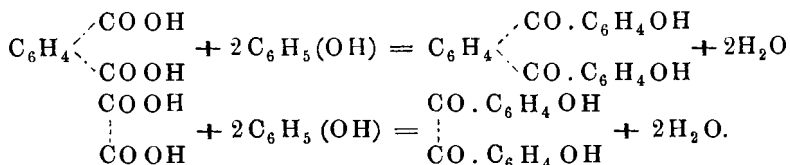
Diese Auffassung, dass es nur das Kohlenoxyd sei, welches bei der Corallinreaction eine Rolle spielt, theilen auch Dale und Schorlemmer (Ann. d. Chem. 166, 292), indem sie die Bildung ihres Aurins durch folgende Gleichung erklären:



Die Annahme, als sei nur das Kohlenoxyd bei der Reaction theiligt, findet ihren Stützpunkt in den Angaben von H. Fresenius (Journ. f. pr. Ch. V, 193), nach welchen die bei der Reaction frei werdenden Gase zum grössten Theil aus Kohlensäure bestehen, und dieselbe Beobachtung theilt auch Erhart mit (Arch. f. Pharm. 211, 500). Am schlagendsten spricht aber für diese Auffassung die Beobachtung von Fresenius (a. a. O.), dass das rohe Corallin sich auch bilde, sobald die Oxalsäure durch Ameisensäure oder durch entwässertes gelbes Blutlaugensalz ersetzt werde.

Die nahen Beziehungen der Farbstoffe, welche sich bei der Einwirkung der Oxalsäure auf Phenol bei Gegenwart von Schwefelsäure bilden, zu den Phtaleinen, machten es mir wahrscheinlich, dass weder das Kohlenoxyd, noch das Kohlendioxyd das Agens beider Reactionen sei, sondern, dass vielmehr die Oxalsäure als solche mit 2 Mol. Phenol unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser in Wechselwirkung trete und sich zunächst der Körper $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ bilde. Nach dieser Voraussetzung würde die Reaction denselben Verlauf nehmen, wie die Bil-

dung der Phtaleine sich vollzieht, indem die Oxalsäure in gleicher Weise hier functionirt, wie die Phtalsäure bei jenem Process.



Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, habe ich auf Veranlassung von Prof. Schmitt diese Arbeit unternommen, und bin zu folgenden Resultaten gekommen.

Da die oben ausgesprochene Ansicht über den Verlauf der Corallinreaction haltlos wäre, wenn sich die Beobachtungen von H. Fresenius und auch die von Erhart bestätigen, dass nämlich bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Phenol bei Gegenwart von Schwefelsäure fast nur Kohlensäure aufträte, so habe ich zunächst die bei dem Process frei werdenden Gase untersucht. Ich mischte in zwei Kölbchen je 6.5 Grm. Phenol, 2.89 Grm. Oxalsäure (krystallisirte) und 3.5 Grm. Schwefelsäure (es ist dies das Verhältniss von 3 Mol. Phenol zu 1 Mol. Oxalsäure).

Das eine Kölbchen wurde verbunden zunächst mit einem Trockenapparat, welcher mit Schwefelsäure gefüllt war, um die auftretenden Phenol- und Wasserdämpfe zu absorbiren, weiter mit zwei mit Natronkalk gefüllten Röhren, die zur Absorption der Kohlensäure dienen sollten; aus dem anderen Kölbchen, welches mit einer Gasleitungsröhre versehen war, um die auftretenden Gase über Natronlauge in einem graduirten Gefäss aufzufangen, trieb ich vor dem Erwärmen des Kolbeninhalts vermittelst Kohlensäure alle Luft aus. Um die zur Einleitung der Reaction nöthige Wärme zu erzielen, diente ein gemeinsames Oelbad, in welchem beide Kolben zu gleicher Zeit erhitzt wurden. Schon bei 100° begann die Gasentwicklung; die Temperatur wurde allmählig bis 140° gesteigert, und nach 12 Stunden hörte jede Gasentwicklung auf, selbst wenn das Oelbad auf 150° erhitzt wurde. Nach Beendigung der Reaction wurde durch den einen Kolben und dessen Röhrensystem Luft gesogen, während der Gasinhalt des anderen durch Kohlensäure verdrängt wurde. Die 2.89 Grm. Oxalsäure hätten bei der normalen Zerlegung durch Schwefelsäure 1.01 Grm. CO₂ und 0.638 Grm. CO liefern müssen. Die Natronkalkapparate hatten aber nur um 0.804 Grm. gewonnen, während die Menge des frei gewordenen Kohlenoxyds 442 cub. cent. gemessen bei 7.5° und 737 Mm. B betrug, welches Volumen 0.507 Grm. CO entspricht. Da zur Darstellung von 0.804 Gr. CO₂ 2.3 Grm. krystallisirte Oxalsäure erforderlich sind und zur Gewinnung von 0.507 Grm. CO ebenfalls 2.31 Grm. Oxalsäure, so ist es klar, dass 2.3 Grm. Oxal-

säure sich der Reaction entzogen haben, und auf gewöhnliche Weise durch Schwefelsäure zerlegt wurden, während 0.59 Grm. Oxalsäure als solche in die Reaction eingetreten waren. Bei einem anderen Versuche, wo auf je 6.25 Grm. Phenol, 3.00 Grm. Oxalsäure angewendet wurden, betrug die Menge der frei gewordenen Kohlensäure 0.865 Grm., welches Gewicht 2.48 Grm. Oxalsäure entspricht, während die des freien Kohlenoxyds 476 Cc. war, gemessen bei 11° und 765 Mm. B gleich 0.533 Grm. Kohlenoxyd oder 2.53 Grm. Oxalsäure, es waren also diesmal 0.52 Grm. resp. 0.47 Grm. Oxalsäure mit Phenol direct in die Reaction eingetreten. Das aufgefangene Kohlenoxyd wurde jedesmal durch Absorption mit Cu_2Cl_2 auf seine Reinheit geprüft. Ich habe derartige Versuche öfter wiederholt und gewann stets dieselben Resultate; ferner habe ich festgestellt, dass eine vollständige Verwerthung der Oxalsäure, selbst bei einen sehr grossen Ueberschuss an Phenol nicht erzielt werden kann; stets wird der grösste Theil derselben direct in CO und CO_2 zersetzt.

Um Gewissheit darüber zu erlangen, ob die Gase in den verschiedenen Stadien des Processes aus gleichen Volumina Kohlensäure und Kohlenoxyd bestehen, habe ich bei einem neuen Versuch, nach dem die Luft durch die zuerst auftretenden Gase aus dem Kölbchen, in dem die Reaction sich vollzog, verdrängt war 89.6 Cc. Gas, welches bei 120° frei wurde, dann 84.8 Cc. bei 130° , endlich 30 Cc. bei 150° über trockenem Quecksilber aufgefangen, und diese Gasmengen nach der kürzlich von Hrn. W. Hempel in dessen Habilitationsschrift beschriebenen Methode analysirt. Die Kohlensäure wurde durch Kalilauge absorbirt, und das Kohlenoxyd, nachdem der Sauerstoff durch pyrogallussaures Kali entfernt war, durch Kupferchlorürlösung. In den 89.6 Cc. fand ich 43.4 Cc. CO_2 und 43.6 Cc. CO ; in den 84.8 Cc. waren 41.4 Cc. CO_2 und 41.6 Cc. CO ; endlich in den 30 Cc. Gas 14.6 CO_2 und 14.6 CO vorhanden, während sich in dem Kolben, worin die Reaction vor sich gegangen war, eine ansehnliche Menge Corallin gebildet hatte. Aus diesen Versuchen glaube ich den Schluss ziehen zu müssen, dass die bei der Corallinbildung frei werdenden Gase nur von der Zerlegung derjenigen Menge Oxalsäure herrühren, die nicht mit Phenol in Reaction tritt, während ein Theil der Oxalsäure als solche und nicht das nascirende Kohlenoxyd sich mit Phenol in Corallin umsetzt.

Diese Auffassung steht aber nicht mit der Thatsache in Uebereinstimmung, dass auch bei der Einwirkung von Ameisensäure oder Blutlaugensalz und Schwefelsäure auf Phenol ebenfalls Corallin entsteht, was H. Fresenius in seiner oben erwähnten Abhandlung an giebt. Ich habe deshalb diese Versuche genau nach der Vorschrift von H. Fresenius wiederholt, sie auch vielfach modificirt, und habe dabei folgende Resultate erzielt.

Lässt man in ein Gemisch von 3 Th. Phenol und 7 Th. Schwefelsäure, welches auf 130° erwärmt wird nach und nach Ameisensäure (vom sp. Gew. bei 19° 1.172) zutropfen, so findet auch nach 12 Stunden, wenn man die dunkelbraune Masse in Wasser giesst, keine Abscheidung eines Harzkuchens statt, sondern die Masse löst sich vollständig in Wasser, trotzdem dass während des Erhitzens eine lebhaft Kohlenoxydentwicklung zu beobachten war, neutralisirt man die wässrige Lösung mit Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit schwach violett roth, ein Roth, welches mit dem des Corallins keine Aehnlichkeit hat. Erhitzt man dagegen 3 Th. Phenol mit 4 Th. Schwefelsäure auf $160-170^{\circ}$ und lässt dann Ameisensäure zutropfen, so scheidet sich nach einer Einwirkung von 24—36 Stunden sobald die Masse in Wasser gegossen wird eine geringe Menge eines Harzes aus, welches nach längerem Kochen, um das freie Phenol zu entfernen, eine spröde, braune, durchaus nicht glänzende Masse darstellt. Ich habe mit diesem Harz nur qualitative Versuche angestellt, aber schon aus seinem Verhalten gegen Natronlauge und Ammoniak die volle Ueberzeugung gewonnen, dass es kein Corallin sein kann. Das Harz löst sich nur zum geringen Theil in Ammoniak auf und zwar mit röthlich violetter Farbe, dagegen erfolgt die Lösung in Natronlauge, wenn auch sehr schwierig und nur beim Kochen der Lauge, immerhin aber ganz vollständig, nur nicht mit der für das Corallin charakteristischen rothen Farbe, sondern die Farbe sieht schmutzig gelbroth aus. Beim Neutralisiren dieser alkalischen Lösung fällt ein schmutzig violetter, flockiger Niederschlag aus, der erst bei Ueberschuss von Säure gelbroth wird.

Ich habe mich weiter vergeblich bemüht nach H. Fresenius, durch Einwirkung von entwässertem Blutlaugensalz auf Phenolsulfosäure bei einer Temperatur von $150-160^{\circ}$ Corallin darzustellen, das Resultat war immer ein negatives. Da bei dieser Einwirkung nur das Kohlenoxyd die Bildung des Corallins veranlassen kann, so habe ich den Versuch, um die Bildung des Ferrosulfats zu vermeiden, in der Weise umgeändert, dass ich bei 160° auf Phenolsulfosäure 85procentige Blausäure tropfenweise einwirken liess. Nach 24 Stunden Einwirkung bildete der Kolbeninhalt eine tiefdunkle, zähe Flüssigkeit, die beim Eingiessen ins Wasser ganz geringe Menge eines Harzes abschied, welches sich, was mir besonders bemerkenswerth erscheint, ganz so verhielt, wie der in Ammoniak unlösliche Theil des Produktes, den ich bei der Einwirkung von Ameisensäure auf Phenolsulfosäure erhielt.

Zur Bestätigung meiner Ansicht über den Verlauf der Corallinreaction habe ich mehrere Analysen von Corallin ausgeführt, die gut mit der Formel $C_{14}H_{10}O_4$ stimmende Zahlen ergaben. Zum Zweck der Reinigung des rohen Corallins wurde dasselbe in verdünnter

heisser Schwefelsäure aufgelöst. Die beim Erkalten der Lösung ausgeschiedenen Krystalle wurden nach dem Auswaschen mit Wasser in reiner Natronlauge gelöst, aus der Lösung das Corallin mit Salzsäure ausgefällt und hierauf so lange ausgewaschen bis es frei von Chlor und Schwefel war. Die im Exsiccator getrocknete Substanz verlor bei 100° nichts an ihrem Gewicht, bei 135° sinterte sie zu einer harzartigen Masse mit prachtvoll grünem Reflex zusammen, wiederum ohne dabei etwas an Gewicht zu verlieren. Von den vielen übereinstimmenden Analysen der im Exsiccator getrockneten Substanz, will ich nur folgende 2 erwähnen:

0.2465 Grm. Substanz lieferten	{	0.104 H ₂ O = 4.69 pCt. H
		0.6265 CO ₂ = 69.31 pCt. C
0.2905 - - - - -	{	0.123 H ₂ O = 4.70 pCt. H
		0.738 CO ₂ = 69.28 pCt. C

Die Formel C₁₄H₁₀O₄ verlangt 69.42 pCt. C und 4.13 pCt. H. Erwähnen will ich noch, dass H. Fresenius bei der Analyse seines krystallisirten Corallins darin 69.1 pCt. Kohlenstoff fand, was mit meinen Angaben ziemlich gut stimmt, dagegen findet er den Wasserstoffgehalt etwas höher, als ich (5.35 pCt. H). Dagegen verlangt die bisher angenommene Formel für das Corallin C₂₀H₁₄O₃ 79.47 pCt. C und 4.64 pCt. H. Eine eingehendere Untersuchung des Corallins habe ich indessen unterlassen, da wir ja in Kürze wichtige Aufschlüsse über die Bestandtheile dieses Körpers von Zulkowsky (d. Ber. XI, 390) zu erwarten haben. Ich halte es aber trotzdem nicht für unwichtig, meine Beobachtungen über den Verlauf der Reaction selbst mitzutheilen.

Dresden, Analyt.-chem. Laborat. des Polytechnikums.

287. P. Gukassianz: Ueber die Einwirkung von Oxalsäure auf Resorcin.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Nach den Beobachtungen, welche ich über die Bildung des Corallins gemacht hatte, schien es mir von hohem Interesse festzustellen, in welcher Weise die Oxalsäure auf die Resorcinsulfosäure einwirken werde. Bei der bekannten Thatsache, dass die Resorcinphtaleine sich viel leichter bilden und auch viel beständiger sind, als die Phenolphtaleine, musste ich erwarten, dass die Bildung des Resorcin-Corallins einen viel glatteren Verlauf nehmen würde und zwar nach folgender Gleichung:

