

Reduction der Fluoresceïn - Carbonsäure mit Natrium-amalgam. Der Versuch wurde ausgeführt, um auch in diesem Falle die Analogie mit dem Baeyer'schen Fluoresceïn nachzuweisen. Bekanntlich hat Baeyer dieses Reductionsprodukt bis jetzt nicht rein darstellen können. Ebenso gelang es auch mir nicht, dasselbe in einer zur Analyse tauglichen Form zu erhalten. Nach etwa einstündigem Kochen am Rückflusskühler entfärbt sich die dunkelblutrothe Flüssigkeit vollständig. Mit Schwefelsäure abgesättigt und mit Aether ausgeschüttelt, erhielt ich eine lichtgelb gefärbte, firnissartig erstarrende Masse, die in Alkohol leicht löslich ist, und mit Alkalien zusammen gebracht, sich sogleich oxydirte und die ursprüngliche Substanz regenerirte. Dieselbe Oxydation findet auch schon zum Theile beim Eindampfen der Lösung am Wasserbade statt.

Wien, Laborat. des Prof. v. Barth.

344. G. Ciamician: Ueber die Reductions-Produkte des Elemiharzes durch Zinkstaub.

[Aus dem 77. Bd. II. Abth. d. Sitzb. d. Wiener Akad., im Auszuge mitgeth. v. Verf.]
(Eingegangen am 25. Juni.)

Als Fortsetzung meiner vorjährigen Untersuchungen ¹⁾, und um zu erfahren, ob die verschiedenen Terpenharze bei der Reduction mit Zinkstaub gleiche oder wenigstens ähnliche Produkte liefern ²⁾, habe ich das Elemiharz dieser Reaction unterworfen. Meine Wahl fiel auf dieses Harz; weil dasselbe auf leichte Weise in vollkommen reinem, krystallisirtem Zustande erhalten werden kann.

Käufliches Elemiharz wurde durch Ausziehen mit kaltem Alkohol vom nicht krystallisirbaren Antheil befreit, der schwerlösliche Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt und dadurch in schönen, sehr langen, wavelitartig gruppirten Nadeln erhalten.

Die weiteren Operationen sind dieselben wie jene, die bei der Destillation der Abietinsäure beschrieben wurden, und die Reductionsprodukte des Elemiharzes stimmen auch zum grossen Theile mit jenen der Abietinsäure überein, ein Umstand, der das Wiedererkennen dieser Substanzen sehr erleichterte.

¹⁾ Sitzber. d. Wiener Akademie Bd. 76, II. Abth. — Diese Berichte XI, 269.

²⁾ Ich habe in meiner früheren Abhandlung (I. c.) erwähnt, dass Bruylants bei der Destillation von Colophonium mit gelöschtem Kalk nur Substanzen der Fettreihe erhalten habe; im fünften Hefte der Berichte dieses Jahres pag. 477, bemerkt Hr. Bruylants, dass er in einer zweiten Abhandlung (Bull. de l'acad. de Belgique, 2. Série, tome 61 et tome 62) auch der Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen Erwähnung gethan habe. Da diese Bulletins mir nicht zugänglich waren und auch in keinem Jahresberichte diese Beobachtung angegeben wurde, so erklärt sich mein Citat sehr einfach.

Ich erhielt aus 800 g krystallisirtem Harz 300 ccm eines braunen Oeles, welches etwas leichter als Wasser war. Dasselbe wurde nun mit gespannten Wasserdämpfen destillirt und so in einen flüchtigen Theil (A) und in eine theerartige Fraction (B) geschieden.

A. — Das mit Wasserdämpfen flüchtige Oel wurde mit Natrium längere Zeit gekocht und dann fractionirt. Dasselbe beginnt bei 110° zu sieden, und der Siedepunkt steigt bis über 200° . Aus den vielen Anfangs getrennt aufgefangenen Fractionen liessen sich durch oft wiederholtes Destilliren zwei Partien von einander sondern, von denen die eine constant bei 111° , die andere bei 158 — 160° siedete, während die dazwischen liegenden sich als Gemenge dieser beiden erwiesen.

Die über 200° siedenden Fractionen wurden mit den aus dem Theer erhaltenen Oelen vereinigt.

Das bei 111° siedende farblose Oel konnte bald als Toluol erkannt werden.

Eine davon gemachte Analyse ergab:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_7H_8
C	91.25	91.30
H	8.95	8.70.

Eine Dampfdichtebestimmung gab:

	Gefunden	Berechnet für Toluol
Dampfdichte	3.21	3.17.

Eine Probe davon wurde mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt und gab Benzoëssäure vom Schmpkt. 121° .

Die Fraction, welche den Siedepunkt 158 — 160° zeigte, war ein farbloses Oel von eigenthümlichem aromatischen Geruche. An diesem sowohl wie an dem Siedepunkte war der Kohlenwasserstoff leicht als Aethylmethylbenzol zu erkennen. Zwei Analysen, die damit ausgeführt wurden, bestätigten die Vermuthung:

	Gefunden		Berechnet für C_9H_{12}
C	90.19	89.92	90.00
H	10.09	10.21	10.00.

Dampfdichtenbestimmungen:

	Gefunden		Berechnet
	4.28	4.13	4.15.

Eine Probe davon wurde mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt; nach mehrtägigem Kochen war das Oel verschwunden, und an seiner Stelle hatte sich ein weisses Pulver ausgeschieden. Dasselbe wurde abfiltrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Der auf diesem Wege erhaltene weisse Körper löste sich, selbst bei sehr lange fortgesetztem Kochen, nur zum Theile in siedendem Wasser auf; daher wurde der unlösliche Rückstand abfiltrirt. Im Filtrate schieden sich beim Erkalten lange, feine Nadeln aus, die als Iso-

phtalsäure erkannt wurden. Die Substanz war nämlich sublimirbar, konnte über 300° erhitzt zum Schmelzen gebracht werden, und gab in verdünntem Ammon gelöst mit Chlorbarium keinen Niederschlag. Der in Wasser unlösliche Theil des Oxydations-Produktes zeigte alle Eigenschaften der Terephtalsäure. Der Körper war ein amorphes weisses Pulver, in Wasser vollkommen unlöslich, sublimirbar, unschmelzbar und gab in Ammoniak gelöst mit Chlorbarium einen Niederschlag.

Die Produkte, die bei der Oxydation dieser Fraction entstehen, sind somit ein Gemenge aus Iso- und Terephtalsäure, wobei die erstere in überwiegender Menge auftritt. Es geht folglich aus diesem hervor, dass in der Fraction vom Siedepunkte $158\text{--}160^{\circ}$ zwei Kohlenwasserstoffe enthalten waren, und zwar ein Gemenge aus Meta- und Para-Aethylmethylbenzol.

Die um 200° siedenden Partien des mit Wasserdämpfen flüchtigen Theiles des ursprünglichen Destillates wurden nicht für sich untersucht, da ihre Menge zu gering war, und weil sie, wie mich schon meine vorjährigen Untersuchungen gelehrt hatten, dieselben Substanzen enthalten, die aus dem theerartigen Reste gewonnen werden.

B. — Die Verarbeitung des mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen theerartigen Rückstandes erfolgte auf dieselbe Weise, wie ich sie bei der Destillation der Abietinsäure beschrieben habe, indem derselbe mit Zinkstaub vermengt im Wasserstoffstrom destillirt wird. Das so erhaltene braungelbe Oel wurde zunächst für sich aus einer Retorte der Destillation unterworfen. Die Flüssigkeit ging zwischen 200° und 300° über; von festen, über 300° siedenden Kohlenwasserstoffen erhielt ich nur aus dem zuletzt Uebergehenden geringe Spuren, welche nicht weiter untersucht werden konnten.

Die weitere Reinigung des Destillates erfolgte durch Kochen mit Natrium, das so lange fortgesetzt wurde, bis sich die abdestillirte Flüssigkeit selbst beim längeren Stehen am Lichte nicht mehr gelb färbte. Das so erhaltene farblose Oel wurde nun, um etwa darin enthaltenes Naphtalin zur Ausscheidung zu bringen, in eine Kältemischung gestellt; allein selbst bei sehr langem Liegen blieb die Flüssigkeit klar, so dass hiermit bewiesen ist, dass unter den Reductions-Produkten des Elemiharzes das Naphtalin fehlt.

Nun wurde die aus dem Theer auf dem beschriebenen Wege gewonnene Flüssigkeit fractionirt; sie fing bei 200° an zu sieden, allein das Thermometer stieg sehr rasch bis auf 250° , so dass der grösste Theil derselben zwischen $250\text{--}255^{\circ}$ überging. Die unter 250° überdestillirenden Produkte erwiesen sich als ein Gemenge von Aethylmethylbenzol und dem bei 250° siedenden Kohlenwasserstoff. Letzterer zeigte bei nochmaliger Destillation einen constanten Siedepunkt zwischen 250° und 252° , und war eine farblose Flüssigkeit

von aromatischem, an Naphtalin erinnerndem Geruche, deren Dichte wenig von der des Wassers verschieden war. Zur Feststellung der chemischen Natur dieses Kohlenwasserstoffs, der seinem Siedepunkte und seinen anderen Eigenschaften nach mit dem von R. Fittig und J. Remsen ¹⁾ synthetisch dargestellten Aethylnaphtalin Uebereinstimmung zeigte, wurden folgende Analysen und Dampfdichtenbestimmungen ausgeführt, die für denselben die Formel „C₁₂H₁₂“ ergeben:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₂ H ₁₂
C	92.13	92.10	92.31
H	7.89	7.83	7.69.
		Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₁₂
Dampfdichte	5.41	5.38	5.39.

Um etwas Näheres über die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs zu erfahren, wurden einige Oxydationsversuche angestellt, die aber zu keinem Resultate führten. Mit Salpetersäure gekocht, verwandelt sich derselbe Anfangs in ein schweres, gelbes Oel, das nach und nach sich in der oxydirenden Säure löst; allein es ist nicht möglich, dabei Produkte zu erhalten, die zur Analyse tauglich sind. Mit Chromsäure verbrennt der Kohlenwasserstoff fast ganz zu Kohlensäure; nach vielen vergeblichen Versuchen ist es mir einmal gelungen, aus circa 4 g Substanz wenige Milligramme eines krystallinischen Körpers zu erhalten, der sich als Naphtochinon erwies.

Auch R. Fittig und J. Remsen haben in ihrer Arbeit ²⁾ über die Synthese des Aethylnaphtalin hervorgehoben, dass sie sich vergeblich bemüht haben, Oxydationsprodukte dieses Kohlenwasserstoffes zu erhalten. In Anbetracht der vollkommenen Uebereinstimmung des Siedepunktes und aller anderen Eigenschaften des von mir erhaltenen Kohlenwasserstoffes mit dem von den genannten Forschern synthetisch dargestellten Aethylnaphtalin, ist es sehr wahrscheinlich, dass derselbe damit identisch ist.

Die Produkte, die somit bei der Reduction des Elemiharzes mit Zinkstaub entstehen sind folgende: Toluol, Meta- und Para-Aethylmethylbenzol und Aethylnaphtalin.

Wenn man diese Kohlenwasserstoffe mit jenen vergleicht, die man aus der Abietinsäure und aus dem Colophonium erhält, nämlich: Toluol, Aethylmethylbenzol, Naphtalin, Methylnaphtalin und Methylanthracen, so ist eine gewisse Uebereinstimmung nicht zu verkennen. Toluol und Aethylmethylbenzol entstehen sowohl aus dem Elemiharz wie aus der Abietinsäure; Naphtalin und Methylanthracen treten beim Elemiharz gar nicht auf oder nur in kaum nachweisbaren Spuren;

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 112.

²⁾ L. c.

und anstatt des Methylnaphtalins der Abietinsäure erhält man beim Elemiharz Aethylnaphtalin.

In beiden Fällen werden in weit überwiegender Menge: Toluol, Aethylmethylbenzol, Methyl- respective Aethylnaphtalin gebildet und daher kann wohl ein Schluss auf ähnliche chemische Constitution dieser zwei Substanzen gezogen werden.

Wien, Laboratorium des Prof. v. Barth.

345. H. Caro und C. Graebe: Zur Kenntniss der Rosolsäuren.
(Eingegangen am 27. Juni.)

Bildung von Dioxybenzophenon aus Aurin.

In unserer letzten Publication haben wir bei Begründung unserer neuen aufgelösten Formeln für Aurin und Rosolsäure das Verhalten dieser Körper gegen Wasser bei höherer Temperatur nicht besprochen, obwohl es nahe lag, die Bildung der farblosen Verbindung durch Wasseraufnahme zu erklären. Mit der Annahme, dass die früher von uns aus Rosolsäure erhaltene farblose Substanz die Elemente von einem Molekül Wasser mehr enthalte wie die erstere, waren aber die Analysen nicht hinreichend übereinstimmend. Wir unternahmen es daher von Neuem, diese Reaction zu studiren und begannen unsere Versuche der einfacheren Verhältnisse wegen mit Aurin. Die Untersuchung der aus diesem Farbstoff beim Erhitzen mit Wasser auf 220—250° entstehenden farblosen Verbindung lieferte uns nun sofort die Aufklärung der eingetretenen Reaction. Es ergab sich eine vollständige Uebereinstimmung der farblosen Substanz mit dem kürzlich von Staedel und Gail¹⁾ beschriebenen Dioxodiphenylketon



Wir haben die Dioxyverbindung selbst sowie ihre Acetyl- und Benzoyl-Aether analysirt und Zahlen gefunden, welche genau den für Dioxybenzophenon und seine Aether berechneten entsprechen. Die Eigenschaften beweisen, dass nicht nur Uebereinstimmung in der Zusammensetzung, sondern vollständige Identität mit der Verbindung von Städel und Gail vorliegt.

Der farblose Körper aus Aurin schmilzt bei 210°, krystallisirt aus Wasser in Nadeln, die beim raschen Erkalten lang und haarfein sind und aus concentrirter Lösung sich als ein Brei verfilzter Krystalle ausscheiden. Dieselben gehen beim gelinden Erwärmen in kürzere und dickere Nadeln über. Aus Alkohol, in dem die Verbindung sehr reichlich löslich ist, erhält man compactere, tafelförmige Krystalle. Ein directer Vergleich mit Dioxodiphenylketon, welches wir Herrn

¹⁾ Diese Berichte XI, 746.