

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

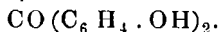
In beiden Fällen werden in weit überwiegender Menge: Toluol, Aethylmethylbenzol, Methyl- respective Aethylnaphtalin gebildet und daher kann wohl ein Schluss auf ähnliche chemische Constitution dieser zwei Substanzen gezogen werden.

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 Staedel und Gail vorliegt.

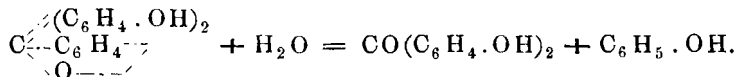
Der farblose Körper aus Aurin schmilzt bei 210°, krystallisirt aus Wasser in Nadeln, die beim raschen Erkalten lang und haarfein sind und aus concentrirter Lösung sich als ein Brei verfilzter Krystalle ausscheiden. Dieselben gehen beim gelinden Erwärmen in kürzere und dickere Nadeln über. Aus Alkohol, 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.

Städel verdanken, liess keine Verschiedenheit erkennen. Auch mit dem aus Phenolphthalein und Kalihydrat entstehenden Körper, der nach einer brieflichen Mittheilung der HH. Baeyer und Burkhardt ebenfalls Dioxybenzophenon ist, ergab sich völlige Uebereinstimmung der Eigenschaften.

Der Benzoyläther der aus Aurin erhaltenen Verbindung schmolz bei 182° und besitzt die übrigen von Städel und Gail angegebenen Eigenschaften. Ebenso verhält es sich mit dem Acetyläther, dessen Schmelzpunkt wir bei 151° beobachteten. Ausser der unten beschriebenen Umwandlung in Aurin zeigte das Dioxybenzophenon aus Diphenylmethan, aus Phtalein und aus Aurin übereinstimmend folgende Farbenreactionen. Fügt man Natriumamalgam zu einer verdünnten, kalten wässerigen Lösung des Dioxybenzophenons, so tritt keine Färbung ein; wird die alkalische, vom Natriumamalgam abgeessene Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so erscheint eine schöne, rothe Färbung, welche beim Abkühlen verschwindet und durch Erwärmen wieder hervorgerufen werden kann. Das Absorptionsspectrum der rothen, sehr verdünnten Lösung zeigt einen starken dunklen Streifen im Grün. Auf Zusatz von Salzsäure zu der farblosen Reduktionsflüssigkeit färbt sich in Uebereinstimmung mit Beobachtungen von Baeyer und Burkhardt die Lösung orangegelb und beim Kochen scheidet sich ein orangegelber Niederschlag aus, der sich in Natronlauge violettblau löst und durch Ueberschuss von Natronlauge entfärbt wird.

Neben dem Dioxybenzophenon und kohligem Zersetzungsprodukten trat beim Erhitzen des Aurins mit Wasser immer Phenol auf. Die Reaction erklärt sich, wie folgende Gleichung zeigt, sehr einfach nach unserer neuen Aurinformel.



In Bezug auf das Verhalten der Rosolsäure ergeben sich zwei Möglichkeiten, dieselbe liefert entweder unter Abspaltung von Phenol ein Homologes des Dioxybenzophenons oder unter Austritt von Cresol das Dioxybenzophenon selbst. Die früher von uns erhaltenen Analysen sowie der niedrigere Schmelzpunkt sprechen dafür, dass wesentlich die Reaction so verläuft, dass ein Homologes des Dioxybenzophenons entsteht. Eine Wiederholung des betreffenden Versuchs wird wohl aufklären, ob vielleicht auch ein Abspalten von Cresol eintritt.

Auch bei dem von Liebermann¹⁾ entdeckten Verhalten des Rosanilins gegen Wasser entstehen zweifellos dieselben Verbindungen. Liebermann's Analysen sprechen dafür, dass er neben Dioxybenzophenon noch ein Dioxymethylbenzophenon erhalten hatte,

¹⁾ Diese Berichte VI, 951.

wie es bei einem Gemenge von Rosanilin und Pararosanilin zu erwarten ist. Da Hr. Liebermann die von ihm aufgefundene Reaction weiter verfolgen will, so haben wir mit der farblosen Verbindung aus Rosanilin und Wasser nur constatirt, dass sie dieselben Farbenreactionen lieferte. Auf die unbeständige, rothe, durch Natriumamalgam entstehende Verbindung hat Liebermann selbst schon hingewiesen.

Synthese des Aurins aus Dioxybenzophenon.

Das Resultat, zu dem wir bei der Untersuchung des Verhaltens von Aurin zu Wasser gekommen sind, veranlasste uns zu versuchen, ob es nicht möglich sei, synthetisch vom Dioxybenzophenon zum Aurin zu gelangen. Es war denkbar, dass sich letzteres direct aus ersterem und Phenol bilden würde. Bisher ist uns dies direct nicht gelungen, indirect aber durch vorherige Einwirkung von Phosphorchlorür haben wir das gewünschte Ziel erreicht. Dioxybenzophenon wurde kurze Zeit mit Dreifachchlorphosphor am aufsteigenden Kühler erwärmt, der Ueberschuss auf dem Wasserbad verdampft und nach dem Erkalten Phenol und etwas concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt. Es beginnt schon in der Kälte Salzsäureentwicklung und die Masse färbt sich gelbroth. Durch Erhitzen auf dem Wasserbad oder bis 140°C. , lässt sich die Reaction nach kurzer Zeit vollenden. Auf Wasserzusatz scheidet sich eine Säure aus, die ihren Eigenschaften nach unverkennbar Aurin ist.

Die als Zwischenprodukt auftretende Chlorverbindung werden wir noch näher untersuchen und die Synthese des Aurins genauer ausarbeiten.

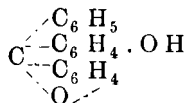
Die durch das Zerfallen und die Synthese erwiesenen Beziehungen zu dem Dioxybenzophenon, welches nach den Untersuchungen von Städell und Beck mit grosser Wahrscheinlichkeit beide Hydroxylgruppen in der Parastellung enthält, sprechen dafür, dass auch im Aurin beide Hydroxylgruppen und im Rosanilin beide Amidogruppen die Parastellung einnehmen. Dass dem dritten Sauerstoffatom im Aurin und der Imidogruppe im Rosanilin vermuthlich die Orthostellung zukommt, dafür spricht die Bildung des Rosanilins aus Orthotoluidin und einer Rosolsäure aus Salicylaldehyd. Letzterer Farbstoff ist nach den Angaben von Liebermann und Schwarzer vermuthlich mit Aurin identisch. Im Widerspruch steht nur die Violettbildung, welche Weber aus Joddimethylanilin beobachtet hat, da man danach annehmen müsste, dass alle drei Stickstoff-Atome sich in derselben Stellung befinden. Wir werden unser Augenmerk auf Aufklärung dieses Punktes richten.

Bildung eines Farbstoffs aus Monooxybenzophenon und Phenol.

Die vorher beschriebene Bildung des Aurins veranlasste uns, Versuche anzustellen, um diese Synthese zu verallgemeinern. Wir haben

in erster Linie dazu das Oxybenzophenon von Döbner und Stackmann ¹⁾ gewählt. Dasselbe wurde wie oben beschrieben zuerst mit Phosphortrichlorid und dann mit Phenol und Schwefelsäure erhitzt. Mit Wasser schied sich ein Harz aus, welches in seinem Aussehen an rohes Corallin erinnert. Dasselbe enthält einen Farbstoff, der seinen Eigenschaften nach sich der Gruppe der Rosolsäuren anschliesst. Durch Auflösen in Natron und Fällen mit schwefliger Säure gereinigt, bildet er ein orangerotes Pulver, welches unter Wasser zu einem rothbraunen Harz mit grünem Schimmer schmilzt. In Alkalien löst es sich wenig intensiv violettroth wie Phenolphthaleïn. Die Lösungen entfärben sich nach und nach. Mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet es farblose Lösungen und mit Blausäure verbindet es sich wie Rosolsäure.

Wir glauben deshalb schon jetzt auf Grund dieser Beobachtungen die Vermuthung aussprechen zu dürfen, dass die Verbindung eine Rosolsäure



ist.

Dieselbe Substanz haben sehr wahrscheinlich schon Döbner und Stackmann unter Händen gehabt, als sie Benzotrichlorid auf Phenol einwirken liessen und ist in mehr oder weniger reinem Zustand in dem rothbraunem Harz enthalten, welches sie in der oben citirten Abhandlung als Einwirkungsprodukt beschreiben. Bei einer Wiederholung ihrer Versuche erhielten wir mit Hülfe der Ueberführung in die Verbindung mit saurem schwefligsauren Natron einen Farbstoff, dessen Eigenschaften, soweit wir sie bisher untersuchen konnten, mit obiger Verbindung aus Oxybenzophenon übereinstimmen. Es würde sich, wenn obige Formel sich als richtig erweist, die Bildung aus Benzotrichlorid durch Aufnahme zweier Moleküle Phenol und Abspalten von 3 Mol, Salzsäure vollziehen und sich so die von Döbner und Stackmann aufgefundene Reaction einfach erklären.

Zum Schluss wollen wir noch zwei Fehler in den kürzlich als möglich aufgestellten Formeln für die aus Rosanilin entstehende Diazoverbindung verbessern. In der ersten Formel (S. 1121 diese Berichte XI) fehlt ein Atom Wasserstoff, welches zu dem sonst als vierwerthig erscheinenden Stickstoff hinzugefügt werden muss. In der zweiten Formel muss wie selbstverständlich das mit demselben Stickstoff verbundene C ein Cl bedeuten.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1918.