

so dass bei vorsichtiger Anwendung die Oxydation zur Constitutionsbestimmung der Halogenüre geeignet erscheint. Um die Resultate nicht zu trüben, möchte es übrigens zweckmässig sein, die Oxydation stets nur so weit zu führen, dass die freiwerdenden Halogene (besonders Br und Cl) noch vollständig von dem unoxydirten Rückstand aufgenommen werden können. Derselbe Zweck könnte vielleicht noch sicherer dadurch erreicht werden, dass man der Oxydationsmischung soviel schwefelsaures oder chromsaures Silber zufügte, als nöthig ist, um die freiwerdenden Halogene vollständig zu binden.

Würzburg, den 6. Juli 1878.

**368. K. Zulkowsky: Nachtrag bezüglich des Corallins und seiner Bestandtheile.**

(Eingegangen am 9. Juli.)

In einer von P. Gukassianz verfassten und im 10. Hefte dieser Berichte S. 1179 erschienenen Abhandlung: „Ueber die Bildung des rohen Corallins“, wird in dem Schlusssatz auf meine Arbeiten über denselben Gegenstand hingewiesen, von deren Veröffentlichung sich der Verfasser „wichtige Aufschlüsse“ verspricht. Da nun seit der Zeit, als ich in diesen Berichten den Abschluss meiner Untersuchungen angezeigt <sup>1)</sup>, und ihre baldige Publicirung in Aussicht stellte, mehr als 4 Monate verflossen sind und letztere noch immer auf sich warten lässt, so sehe ich mich zu meiner Rechtfertigung genöthigt, folgende Mittheilung zu machen:

Die bewusste Abhandlung unter dem Titel: „Ueber die Bestandtheile des Corallins und ihre Beziehungen zu den Farbstoffen der Rosanilin-Gruppe“ wurde schon am 14. März l. J. der kaiserlichen Akademie in Wien überreicht, von derselben zum Abdruck in ihre Sitzungsberichte bestimmt, ist jedoch bis zur Stunde meines Wissens noch nicht im Druck erschienen.

Ich habe indessen gegründete Hoffnung, dass diese ungewöhnliche Verzögerung in wenigen Tagen ihren Abschluss finden dürfte <sup>2)</sup>.

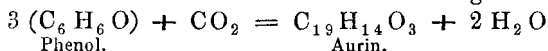
Meine Arbeiten über das Corallin, deren Ergebnisse ich in obiger Abhandlung niedergelegt und die ich noch immer fortsetze, stehen aber mit Gukassianz' Resultaten nicht in Uebereinstimmung, deshalb erscheint es geboten meine hierüber genommene Erfahrungen in Kürze mitzutheilen.

Obwohl ich die Darstellung des Corallins nach allen Richtungen modificirte, so resultirte doch niemals eine einzige Substanz, sondern ein Gemisch mehrerer, welche zwei verschiedenen Gruppen angehören.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 391.

<sup>2)</sup> Die letzte Correctur habe ich vor wenigen Tagen zurückgesandt.

In die erste Gruppe gehören krystallisirbare Körper, nämlich: Aurin und seine Verwandten; also jene Stoffe, die in meiner Notiz<sup>1)</sup> unter 1 bis inclusive 4 angeführt erscheinen. Dieselben betragen circa 20 pCt. vom Gewichte des Rohcorallins. Alle Thatsachen sprechen dafür, dass diese krystallinischen der Aurin-Gruppe zugehörigen Substanzen der nascirenden Kohlensäure ihre Entstehung verdanken z. B.



Die Hauptmasse, d. h. circa 80 pCt., des Corallins ist ein Gemisch zweier amorpher Körper, deren Natur ich erst in neuerer Zeit richtiger erkannt habe und deren weitere Untersuchung noch manches Schätzbare für die Chemie der künstlichen Farbstoffe ergeben dürfte.

Die amorphen Corallinbestandtheile sind unstreitig das Resultat nascirenden Kohlenoxyds und es erklärt sich hieraus die Unmöglichkeit den chemischen Process auf die Bildung eines einzigen Körpers einzuschränken.

Der eine derselben ist ein harztiger Stoff und kein Pigment, den ich einmal als Pseudorosolsäure bezeichnet habe<sup>2)</sup>. Diese Bezeichnung ist nicht glücklich gewählt, denn eigentlich würde dieser Name dem zweiten Gemengtheil gebühren, welcher einen neuen Farbstoff darstellt, keine harzige Beschaffenheit besitzt und durch Oxydation des ersteren erhalten werden kann.

Die Untersuchung der amorphen Bestandtheile, die ich anfangs nur so nebenbei in Angriff genommen, hat zu dem hochinteressanten Ergebnisse geführt, dass der färbende Bestandtheil eine isomere Verbindung des Phenol-Phtaleïns darstellt.

Aus diesem Grunde möchte ich mir den Vorschlag erlauben denselben Corallin-Phtaleïn zu benennen.

Obwohl dieser Farbstoff amorph ist, so stimmen die Analysen bei Präparaten verschiedener Abstammung derart überein, dass an der Richtigkeit des Gesagten kaum zu zweifeln ist. Z. B.

	Gefunden				Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$
C	75.91	76.08	76.05	75.14	75.47
H	4.44	4.53	4.54	4.54	4.40.

Löst man diese Substanz in Eisessig auf und setzt Brom im Ueberschusse zu, so wird durch Wasser ein hellziegelrother, amorpher Körper herausgefällt, welcher sich als das Tetrabromprodukt des Corallin-Phtaleïns herausstellte. Die Analyse ergab:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_4$
C	37.64	37.61	37.85	37.85
H	1.50	1.57	1.52	1.57
Br	51.0	—	—	50.5.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 391.

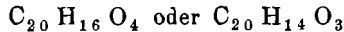
<sup>2)</sup> Ebendasselbst X, 460.

Man weiss, dass die Phtaleine mit Vorliebe Tetrabrom-Verbindungen bilden, die Analogie mit diesen Substanzen ist also unverkennbar.

Trägt man Corallin-Phtalein in concentrirte Salpetersäure ein, so wird es unter Erwärmen gelöst. Durch Wasser wird ein schwefelgelber, amorpher Körper gefällt, der Schafwolle wie Pikrinsäure färbt. Derselbe ist als ein Tetranitroprodukt anzusehen, obgleich die Analysen einen etwas kleineren Kohlenstoffgehalt ergaben. Es wurde gefunden:

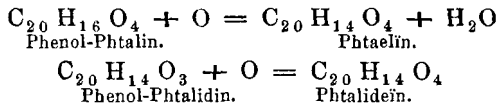
	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{10}O_4(NO_2)_4$
C	46.90	47.01	48.19
H	2.01	1.99	2.00
N	11.49	—	11.24.

Wenn dem Corallin-Phtalein die Formel  $C_{20}H_{14}O_4$  zukömmt, so dürfte die Zusammensetzung des harzigen Bestandtheils einer der beiden nachfolgenden Formeln, d. h.



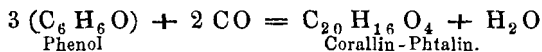
entsprechen.

Körper dieser Zusammensetzung wurden von Baeyer dargestellt<sup>1)</sup>, aus denen durch Oxydation zwei isomere Verbindungen hervorgehen; nämlich:

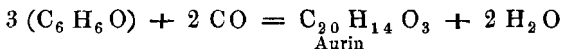


Der harzige Corallin-Bestandtheil wäre somit als eine isomere Verbindung des Phtalins oder des Phtalidins anzusehen. Die mit demselben ausgeführten Analysen haben, wie vorauszusehen war, nicht jene wünschenswerthe Uebereinstimmung gezeigt; die hiebei gewonnenen Resultate machen indess die Formel  $C_{20}H_{16}O_4$  wahrscheinlicher.

Die Bildung eines solchen Körpers geht aber ungezwungen aus folgender Gleichung hervor:



Dale und Schorlemmer glaubten das Aurin entstehe auf ganz analoge Weise nämlich:



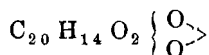
und haben dieser Gleichung zuliebe dem Aurin eine andere Zusammensetzung zugemuthet als es in der That besitzt, während sich in Wirklichkeit ein der Gruppe der Phtaline zugehöriger Körper bildet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 230.

Das Corallin-Phtalein färbt gebeizte Wolle oder Seide goldgelb ähnlich wie der Orlean, ungebeizte nicht.

Ich versuchte diesen Farbstoff mit wässrigem und alkoholischem Ammoniak, ferner mit Anilin zu behandeln, in ähnlicher Weise wie man aus Corallin das sogenannte rothe Corallin und das Azulin darzustellen pflegt, und machte hierbei die Wahrnehmung, dass dieser Process niemals glatt verläuft, sondern von tiefer eingreifenden Zersetzungen begleitet ist. Ich konnte nur soviel constatiren, dass Ammoniak eine rothe und Anilin eine blaue Verbindung liefert, die aber von den Zersetzungsprodukten nicht befreit werden konnten.

Endlich schien es wichtig, die Acetylverbindung dieses Körpers darzustellen, um über die Lagerungsverhältnisse der Atome irgend welche Aufschlüsse zu erhalten. Weder mit Essigsäureanhydrid noch mit Acetylchlorid wollte die Acetylierung gelingen, stets traten harzige Produkte auf. Diese Wahrnehmungen machen es wahrscheinlich, dass das Corallin-Phtalein im Gegensatze zu Phenol-Phtalein keine Hydroxylgruppen enthält und als ein Chinon aufzufassen ist, welchem die Formel



zukömmt.

Damit wäre auch erklärt, warum die Behandlung mit Ammoniak oder Anilin nicht die erhofften Resultate geliefert. Man wird hoffentlich auf Umwegen zu demselben Ziel gelangen, wenn man die Hydroverbindung diesem Prozesse unterwirft, und die Reactionsprodukte einer geeigneten Oxydation unterwirft.

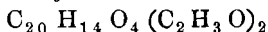
Ist obige Annahme richtig, so müsste die Acetylierung des Hydroproduktes ohne Anstand vor sich gehen; und das ist auch thatsächlich der Fall.

Wenn man dasselbe mit der  $2\frac{1}{2}$  fachen Menge von Essigsäureanhydrid zusammenbringt, so findet rasch eine Lösung statt. Die etwas braungelbe Färbung verschwindet beim Erhitzen alsbald und wenn die Flüssigkeit nach ca. einviertelstündigem Kochen in Wasser gegossen wird, so entsteht ein milchweisser Niederschlag, der sich aber nur dann absetzt, wenn man etwas Salzsäure zufügt. Durch Wiederauflösen in Weingeist und Fällen mit Wasser unter Zusatz von Salzsäure wurde eine Reinigung vorgenommen.

Dieser Körper ist weiss, amorph, schmilzt schon bei  $100^{\circ}$  C. (wie es scheint unter theilweiser Zersetzung), und wird beim Reiben ausserordentlich elektrisch. Die Analyse des bei Zimmertemperatur im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Präparates ergab:

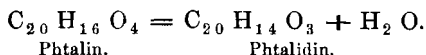
C	74.6	74.01	74.57	74.00
H	4.7	4.53	4.47	4.59.

Diese Zahlen ergeben jedoch nicht die erwartete Formel



welche verlangt C 71.30, H 4.95, sondern  $C_{20}H_{12}O_3 (C_2H_3O)_2$ ; denn diese erfordert C 74.61, H 4.66.

Aus dieser Acetylverbindung müsste also gefolgert werden, dass dem ursprünglichen Körper die Formel  $C_{20}H_{14}O_3$  und nicht  $C_{20}H_{16}O_4$  zukömmt; ich bin jedoch weit eher geneigt anzunehmen, dass letztere Formel die richtige sei und dass durch die Einwirkung eines Ueberschusses von Essigsäureanhydrid eine Abspaltung von Wasser erfolgt; ein Vorgang, wie ihn Baeyer bei seinem Phtalin ebenfalls beobachtet hat, wenn er auf dasselbe concentrirte Schwefelsäure einwirken liess<sup>1)</sup>. Es lässt sich derselbe durch folgende Gleichung versinnlichen:



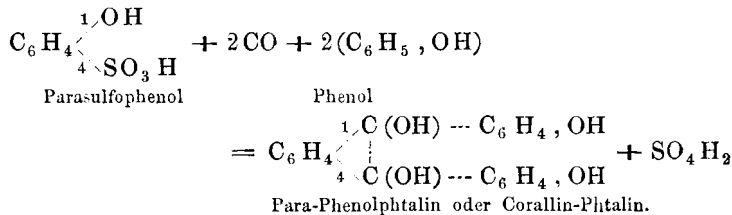
Die durch Acetylrung des harzigen Corallin-Bestandtheiles erhaltene Substanz wäre demnach das Biacetyl-Derivat einer mit dem Phenol-Phtalidin isomeren Substanz.

Merkwürdiger Weise fand auch Baeyer, dass die Darstellung des Biacetylphthalins sehr schwer gelingt, weil sich hierbei sehr leicht Phtalidin bildet<sup>2)</sup>.

Aus diesen, wenn auch nur lückenhaften Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass die Hauptmasse des Corallins aus Substanzen besteht, welche mit Baeyer's Phtaleinen in den allerengsten Beziehungen stehen.

Baeyer's Phenol-Phtalein und seine Abkömmlinge gehen aus dem Phtalsäure-Anhydrid hervor, welch' letzteres der Orthoreihe angehört.

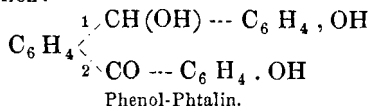
Das Phtalin und Phtalein des Corallins dürften der Parareihe angehören. Ich glaube, dass deren Bildung vom Parasulfophenol ausgeht, welch' letzteres ja immer entsteht, wenn Schwefelsäure auf Phenol in der Wärme einwirkt. Durch die gleichzeitige Einwirkung nascirenden Kohlenoxyds und der Wärme ist eine Abspaltung von Schwefelsäure und Bildung von Corallin-Phtalin recht gut denkbar; ein Vorgang, der in folgender Gleichung seinen Ausdruck findet:



<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1234.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst IX, 1233.

Diese Structurformel des Phtalins weicht von der Baeyer's auch noch darin ab, dass an jedem CO ein H angelagert ist. Dadurch ist der Liebermann-Schwarzer'schen Reaction Rechnung getragen, bei welcher Salicylaldehyd, also die Gruppe COH wirksam auftritt, ohne zu weitgehenden Atomwanderungen greifen zu müssen. Baeyer's Formel ist bekanntlich:



Was die übrigen von P. Gukassianz gemachten Wahrnehmungen über die Bildung des Corallins anbetrifft, so habe ich, der ich mich vor Allem mit diesem Gegenstande beschäftigt und die Ausbeute von 17 auf 70 pCt. gesteigert habe, ebenfalls gefunden, dass die entweichenden Gase aus Kohlensäure und Kohlenoxyd zu gleichen Theilen bestehen, somit aus der Zersetzung der Oxalsäure durch Schwefelsäure hervorgehen. Es wäre indess ein Irrthum, daraus den Schluss zu ziehen, dass der Rest der Oxalsäure gänzlich zur Farbstoffbildung verwandt wird.

Erzeugt man Corallin in einer mit einem Kühler versehenen Retorte und fängt die überdestillirende Flüssigkeit auf, so scheidet sich dieselbe in 2 Schichten, von denen die eine aus Phenol besteht, die andere wässriger Natur ist und eine saure Reactein zeigt. Sättigt man letztere mit kohlensaurem Baryt, so erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher beim Verdunsten Krystalle anschliessen, die aus ameisensaurem Baryt bestehen; ein Beweis, dass die Zerlegung der Oxalsäure auch in anderer Weise stattfindet.

Brünn, Laborat. f. chem. Technol. a. d. k. k. techn. Hochsch.

### 369. M. Salzmann u. H. Wichelhaus: Ueber die Herstellung von Benzol aus Braunkohlentheeröl.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

Im Anschlusse an unsere Notiz über die Verwandlung gewisser Antheile des Braunkohlentheers in Benzol und andere aromatische Kohlenwasserstoffe auf S. 802 dieses Jahrgangs theilen wir hierdurch unsere weiteren Erfahrungen über den Gegenstand mit.

Sucht man die Frage ganz allgemein zu beantworten, wie Benzol aus den Kohlenwasserstoffen solcher Reihen, die verhältnissmässig weniger Kohlenstoff und mehr Wasserstoff enthalten, entstehen kann, so ergeben sich drei Möglichkeiten: es kann nämlich entweder Kohlenstoff aufgenommen, oder Wasserstoff entzogen, oder eine Spaltung in kohlenstoffreichere und kohlenstoffärmere Verbindungen bewirkt werden.