

Das erhaltene Gas brannte, selbst im Bunsen'schen Brenner, mit stark leuchtender, röthlichweisser Flamme.

Das benutzte poröse Material war:

- 1) Langfaseriger Asbest, in bekannter Weise mit Platinschwamm beladen,
- 2) Holzkohle in erbsgrossen Stücken,
- 3) Knochenkohle in doppelt so grossen Stücken,
- 4) Bimsstein in gleichgrossen Stücken,
- 5) Knochenkohle in linsengrossen Stücken.

Selbstredend spielt bei allen diesen Versuchen die Temperatur, auf die das Rohr erhitzt wird, wie auch Atterberg¹⁾ erwähnt, eine bedeutende Rolle.

Bemerkt sei ferner noch, dass wir aus Fraction I (Siedepunkt 75° bis 120° C.) beim Refractioniren Körper vom Siedepunkt 50—80° C. gewannen, welche sich als Kohlenwasserstoffe der Grubengasreihe erwiesen, da wir bei ihrer Oxydation Buttersäure und ihre Homologen nachweisen konnten. Dieselben niedrig siedenden Produkte haben auch Letny sowie Atterberg beobachtet, während der von den HH. Liebermann und Burg erhaltene Theer nichts unter 80° Siedendes enthielt.

Zum Schluss sei es uns noch gestattet einige Analysen anzuführen, welche deutlich die Wasserstoffabnahme im gewonnenen Produkt erkennen lassen. Die zur Analyse verwendeten Körper sind zur Entfernung von Basen und Säuren mit Lauge und Säure behandelt, gewaschen und getrocknet worden.

	Rohöl A	I. Fraction bis 80°	erhaltener Theer nach Versuch II
C	87.29	87.16	88.88
H	12.26	12.30	10.18

Berlin, im Juli 1878.

370. C. Liebermann: Ueber Dioxybenzophenon aus Rosanilin.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Im Anschluss an ihre schönen Untersuchungen über die Constitution des Rosanilins und der Rosolsäure²⁾ theilen Caro und Graebe³⁾ in der letzten Nummer dieser Berichte mit, dass sie auch die aus Aurin mit Wasser bei hoher Temperatur entstehende Verbindung untersucht und sie als identisch mit dem kürzlich von Städell und Gail⁴⁾ beschriebenen Dioxybenzophenon erkannt hätten. Gleich-

¹⁾ Diese Berichte XI, 1222.

²⁾ Ebendasselbst XI, 1116.

³⁾ Ebendasselbst XI, 1348.

⁴⁾ Ebendasselbst XI, 746.

zeitig weisen sie darauf hin, dass auch die vor einer Reihe von Jahren von mir ¹⁾ bei der Einwirkung hochehitzten Wassers auf salzsaures Rosanilin erhaltene Verbindung Dioxybenzophenon oder ein Gemisch desselben mit seinem nächst höheren Homologen sein möchte.

Auch ich hätte vor Kurzem einige Versuche in der Absicht begonnen, zu erfahren, ob der früher von mir aus Rosanilin erhaltene stickstofffreie Körper bei gleicher Einwirkung auch aus Pararosanilin und Aurin entstände, und war dabei durch die Güte der Herren Caro und Schorlemmer in der Lage, Originalpräparate Derselben, wenn auch nur in kleinerem Maassstabe, benutzen zu können. Dabei stellte sich heraus, dass in der That unter dem Einfluss des Wassers bei 270⁰ sowohl Aurin wie Pararosanilin ein ganz ähnliches Produkt wie früher das Rosanilin liefern. Die früher beobachteten charakteristischen Eigenschaften fanden sich auch an dem neuen Produkt, der Schmelzpunkt lag beide Mal bei 205—207⁰; die Substanz aus Pararosanilin hatte die Zusammensetzung 72.01 pCt. und 5.27 pCt. H.

Auf die mir privatim zugegangene Mittheilung von den Versuchsergebnissen der Herren Caro und Graebe glaubte ich mich auf eine Identificirung meiner „stickstofffreien Substanz aus Rosanilin“ mit Dioxybenzophenon beschränken zu sollen. Ein von meiner früheren Arbeit noch vorräthiges Präparat, welches beiläufig den Schmelzpunkt 205⁰ zeigte (früher hatte ich wiederholt 200⁰ beobachtet) führte ich zu dem Zweck durch Erhitzen mit Benzoylchlorid, Auskochen mit viel Wasser und mit etwas Alkohol und Umkrystallisiren aus Eisessig in das Benzoylderivat über. Die in schönen atlasglänzenden Blättern krystallisirende Verbindung schmolz bei 180—181⁰ und hatte die Zusammensetzung 76.78 pCt. C und 4.26 pCt. H.

Dies sind aber die procentischen Werthe und auch die Eigenschaften des von Städel und Gail beschriebenen Benzoyldioxybenzophenons, woraus in Verbindung mit meinen früher veröffentlichten Angaben folgt, dass meine Substanz aus Rosanilin in der That, wie Caro und Graebe annehmen, Dioxybenzophenon ist.

Nur scheint mir vorläufig die Annahme, dass meine Substanz ein Gemenge von Dioxybenzophenon mit Dioxymethylbenzophenon sei, wenn sie auch theoretisch viel Wahrscheinlichkeit besitzt, unnöthig, da meine Substanz sich wie eine einheitliche verhält. Auch habe ich an ihr schon früher und jetzt wieder all die kleinen Besonderheiten der Krystallisation, wie sie Baeyer und Burckhardt ²⁾ in dem letzten Heft dieser Berichte für ihr Dioxybenzophenon aus Phenolphtaleïn und ebenso Caro und Graebe angeben, beobachtet.

¹⁾ Diese Berichte VI, 951.

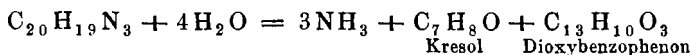
²⁾ Ebendasselbst XI, 1299.

Auch meine früher mitgetheilten Analysen stimmen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, mit der Annahme von, vom Homologen freien, Dioxybenzophenon gut überein

Dioxybenzophenon $C_{13}H_{10}O_3$		
	Berechnet	Gef. im Mittel v. 4 Analysen
C	73.36 pCt.	72.98 pCt.
H	4.67 -	5.07 -
Acetyldioxybenzophenon $C_{13}H_8O_3 (C_2H_3O)_2$		
	Berechnet	Gefunden
C	68.45 pCt.	68.25 pCt.
H	4.70 -	5.21 -
Benzoyldioxybenzophenon $C_{13}H_8O_3 (C_7H_5O)_2$		
	Berechnet	Gefunden
C	76.88 pCt.	76.78 pCt.
H	4.25 -	4.26 -

und auch meine Schmelzpunktsangaben sind fast die gleichen wie die jetzt von anderer Seite für das Dioxybenzophenon und seine Derivate gemachten. Dagegen bedürfen die von mir durch Einwirkung von PCl_5 auf die N freie Substanz erhaltene und die intermediären N haltigen Verbindungen noch einiger Aufklärung.

Dass sich Dioxybenzophenon nicht allein aus Pararosanilin sondern auch aus Rosanilin bilden kann, ist aus der Gleichung:



leicht verständlich.

Beiläufig möchte ich erwähnen, dass ich bei meiner ersten Beobachtung der Reaction von Wasser auf Rosanilin bereits geneigt war, das in grosser Menge auftretende Phenol einer Spaltung des Rosanilinmoleküls zuzuschreiben (diese Ber. V, 145); von dieser Ansicht kam ich aber im weiteren Verlauf der Untersuchung zurück, weil die Analysen auch mit Verbindungen von 20 At. C. vereinbar waren.

Nachdem durch Dale und Schorlemmer's und Graebe und Caro's Arbeiten ganz bestimmte Verbindungen als Aurin und Rosolsäure bezeichnet sind, wird es nothwendig, diese Namen für den von Kolbe und Schmitt aus Phenol und Oxalsäure und von mir und Schwarzer¹⁾ aus Salicylaldehyd und Phenol erhaltenen Farbstoff jetzt ganz zu vermeiden. Der Kolbe-Schmitt'sche Farbstoff enthält, soweit meine Erfahrungen reichen, nicht gerade sehr bedeutende Mengen Aurin. Für den Farbstoff aus Salicylaldehyd und Phenol hatte ich mich früher mit einem qualitativen Vergleich mit dem aus Oxalsäure und Phenol dargestellten begnügt, da ich bei der mangel-

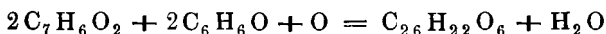
¹⁾ Diese Berichte IX, 801.

haften Krystallisationsfähigkeit des Hauptprodukts keinen sicheren Aufschluss durch die Analyse erwartete. Seitdem habe ich denselben analysirt und bin dabei genau zu den Zahlen¹⁾ von Kolbe und Schmitt gelangt, die von den für Aurin und Rosolsäure berechneten weit abliegen und zeigen, dass in den beiden letzteren Reactionen doch der Hauptsache nach eine ganz andere Verbindung als Aurin oder Rosolsäure entsteht.

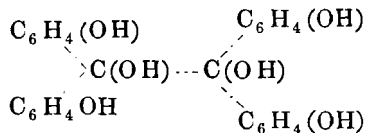
Ferner habe ich später in der Hoffnung, zum Aurin zu gelangen, den früheren Versuch so abgeändert, dass ich Paraoxybenzaldehyd gegen Phenol und Schwefelsäure wirken liess. Die Bildung eines rothen Harzes hierbei haben schon Reimer und Tiemann beobachtet. Einen schöneren und in seinen Eigenschaften dem Kolbe-Schmitt'schen äusserst ähnlichen Farbstoff erhält man, wenn man ein Gemisch von 2 Th. Paraoxybenzaldehyd und 3 Th. Phenol, unter guter Kühlung mit 4 Th. conc. Schwefelsäure zusammenreibt. Nach mehrfacher Reinigung durch das Magnesiumsalz zeigte der Farbstoff die Zusammensetzung 73.01 pCt. und 72.60 pCt. C und 6.14 pCt. und 5.80 pCt. H. Auch hier entspricht die Zusammensetzung nicht der Formel des Aurins oder der Rosolsäure.

Dieser, wie auch der Salicylaldehydfarbstoff sind offenbar Glieder der von Baeyer²⁾ entdeckten aber noch nicht ausführlicher erforschten Gruppe der Aldehydphenolcondensationen, wie auch der äusserlich ähnliche Verlauf der schon von Baeyer beschriebenen Reactionen des Bittermandelöls gegen Phenol und der salicyligen Säure gegen Pyrogallussäure, sowie die Ausdehnbarkeit der Reaction des Salicyl- und Paraoxybenzaldehyds auf andere Phenole zeigt.

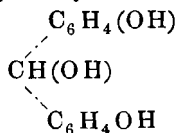
Der Substanz aus Paraoxybenzaldehyd möchte folgende Bildungsweise:



und die Constitution:



zukommen, wobei die Schwefelsäure die Oxydation des zuerst durch Addition entstandenen Dioxybenzhydrols

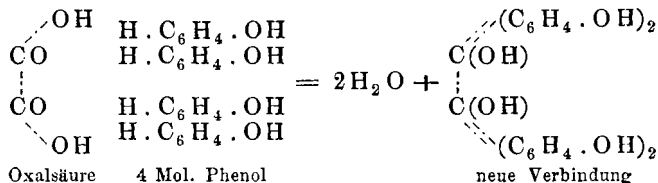


zu der pinakonartigen Verbindung vermitteln würde.

¹⁾ Ich fand: 74.66 u. 74.67 pCt. C und 4.93 u. 4.90 pCt. H, Kolbe und Schmitt im Mittel von 4 stimmenden Analysen 74.85 pCt. C u. 5.15 pCt. H.

²⁾ Diese Berichte V, 280.

Diese Verbindung ist der aus Salicylaldehyd und der Kolbe-Schmitt'schen so ähnlich, dass ich vermüthe, sie bilde auch bei der Einwirkung von Phenol und Oxalsäure das Hauptprodukt. Ihre Bildung im letzteren Falle wurde leicht verständlich durch das Schema:



Den Versuchen von Gukassianz¹⁾ entsprechend, könnte sie hierbei aus dem unzerstörten Oxalsäuremolekül und bei Entwicklung gleicher Vol. CO₂ und CO entstehen.

Wie aus einem derartigen Pinakon durch Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure oder auch etwa nach vorherigem Uebergang in das entsprechende Pinakolin eine Verbindung von der neueren Constitutionsformel des Aurins entstehen könnte, ist leicht verständlich.

Die weitere Ausarbeitung einiger der vorstehend angeregten Fragen hoffe ich im nächsten Semester in Angriff nehmen zu können.

Berlin, Organ. Laborat. d. Gewerbeacademie.

371. H. Claassen: Ueber die Pentahalogenverbindungen des Resorcins und Orcins.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Für die von Stenhouse als Pentabrom- resp. Pentachlorsubstitutionsprodukte des Resorcins und Orcins beschriebenen Verbindungen C₆HBr₅O₂, C₆HCl₅O₂, C₇H₃Br₅O₂ und C₇H₃Cl₅O₂ haben später Liebermann und Dittler auf Grund des Zerfalls derselben beim Erhitzen und bei einigen anderen Reactionen die Ansicht aufgestellt, dass diese Verbindungen als Additionsprodukte eines Halogenmoleküls zu einem Molekül eines chinonartigen Körpers (Tribromresochinon, Tribromorcichinon) aufzufassen seien. Diese Auffassung leidet indess an der Schwierigkeit, dass ausser dem Tribromresochinon und Tribromorcichinon andere chinonartige Abkömmlinge dieser Gruppe, sowie namentlich das Resochinon und Orcichinon selbst unbekannt sind.

Auch meine auf Wunsch des Hrn. Prof. Liebermann unternommenen Versuche, vom Tribromreso- und Orcichinon aus zu solchen Chinonderivaten zu gelangen, sind ohne nennenswerthen Erfolg geblieben, so dass ich mich mit der erneuten Constatirung und Analyse beider Verbindungen begnügen musste.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1197.