

155. Oscar Doebner: Ueber die Verbindungen des Benzotrichlorids mit Phenolen und tertiären aromatischen Basen.

III. Mittheilung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXV; vorgetragen vom Verfasser.)

Die bereits früher von mir mitgetheilte Untersuchung<sup>1)</sup> der Produkte der Einwirkung des Benzotrichlorids auf Dimethylanilin und Phenol hatte den Nachweis geliefert, dass in beiden Fällen ein Mol. des Benzotrichlorids mit zwei Mol. der tertiären Base, resp. des Phenols reagirt unter Bildung von Abkömmlingen des Triphenylmethans. Die weitere Verfolgung dieser Reaktion hat gezeigt, dass die Verbindung des Benzotrichlorids auch mit mehratomigen Phenolen stets in demselben Verhältniss der beiden Componenten erfolgt. Von dieser ganzen Gruppe analoger Verbindungen, welche als Benzoeine bezeichnet werden können, beanspruchte namentlich das Derivat des Resorcins durch seine Eigenschaften eine eingehendere Bearbeitung.

Benzotrichlorid und Resorcin.

Ein Mol. Benzotrichlorid wird mit zwei Mol. Resorcin gemischt und gelinde erwärmt. Die hierdurch eingeleitete Chlorwasserstoffentwicklung schreitet ohne weitere Wärmezufuhr von selbst weiter. Durch mehrstündiges Erwärmen im Paraffinbad auf 180—190° wird die Reaktion zu Ende geführt. Die tiefrothbraune, metallisch glänzende Masse erstarrt beim Erkalten. Sie wurde mit Wasser ausgekocht, welches noch unverändertes Resorcin aufnimmt, sodann mit verdünnter Natronlauge behandelt, worin sich Alles bis auf einen geringen Rückstand mit gelbbrauner Farbe löst. Aus der alkalischen Lösung scheidet Essigsäure einen reichlichen, gelben, krystallinischen Niederschlag ab, welcher mit Wasser ausgewaschen und sodann aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig wiederholt umkrystallisirt wurde. Man erhielt so grosse, regelmässig ausgebildete Prismen, die im durchfallenden Lichte gelb, im reflectirten violett-roth erscheinen. Die im Vacuum getrockneten Krystalle zeigten bei 100° keine Gewichtsabnahme. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden				Berechnet für	
	I.	II.	III.		C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> O <sub>9</sub>	
C	72.36	72.49	72.71	C <sub>38</sub>	456	72.38
H	4.61	5.11	4.98	H <sub>30</sub>	30	4.76
O	—	—	—	O <sub>9</sub>	144	22.86
					630	100.00.

Es führen diese Zahlen zu der Formel: C<sub>38</sub> H<sub>30</sub> O<sub>9</sub>.

1) Diese Berichte XI, 1236, XII, 1462.

Während die aus der alkalischen Lösung durch eine Säure gefällte Verbindung in Alkohol reichlich löslich ist, lösen sich die Krystalle ausserordentlich wenig in Alkohol, weit leichter dagegen bei Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure. Die Lösung besitzt eine gelbrothe Farbe, fluorescirt im verdünnten Zustande ähnlich wie Fluorescein und färbt die Faser gelb. Beim raschen Erkalten der alkoholischen, sauren Lösung erhält man concentrisch gruppirte, gelbe Nadeln, beim langsamen Erkalten die bereits erwähnten Prismen. In Wasser, Aether, Benzol ist der Körper unlöslich.

Beim Erhitzen auf  $130^{\circ}$  verliert die Verbindung Wasser und besitzt dann die Zusammensetzung:  $C_{38} H_{26} O_7$ .

	Gefunden			Berechnet	
C	76.54	77.07	$C_{38}$	456	76.76
H	4.69	4.67	$H_{26}$	26	4.37
O	—	—	$O_7$	112	18.87
				<hr/>	
				594	100.00.

Beim Erhitzen der Verbindung über  $200^{\circ}$  tritt tiefere Zersetzung ein.

Die Reaktion zwischen Benzotrichlorid und Resorcin erfolgt sehr vollständig, die Ausbeute an reiner Substanz hängt wesentlich von der Reinheit des angewandten Benzotrichlorids ab.

#### Reduktion zu Tetraoxytriphenylmethan.

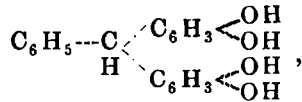
Wie die entsprechende Verbindung aus Phenol und Benzotrichlorid wird auch der Resorcinfarbstoff zu einem farblosen, gut krystallisirenden Phenol reducirt. Die gelbbraune, alkalische Lösung wird beim Erhitzen mit Zinkstaub allmähig vollständig entfärbt. Rascher erfolgt die Reduktion der alkoholischen, mit Salzsäure versetzten Lösung beim Erhitzen mit Zink. Nach dem Verdampfen des Alkohols hinterbleibt ein krystallinischer Körper, welcher, vom Chlorzink durch Waschen mit Wasser befreit, durch Umkrystallisiren rein erhalten wird. Er krystallisirt in zolllangen, farblosen Nadeln, wenn man seine alkoholische Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Elementaranalyse:

	Gefunden			Berechnet	
C	74.24		$C_{19}$	228	74.03
H	4.95		$H_{16}$	16	5.19
O	—		$O_4$	64	—
				<hr/>	
				308.	

Der Schmelzpunkt der Hydroverbindung liegt bei  $171^{\circ}$ . Sie ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Sie zeigt alle Eigenschaften eines Phenols, löst sich in Alkalien farblos auf und wird durch Säuren wieder krystallinisch gefällt. Oxydationsmittel führen sie leicht wieder in den Farbstoff über. Schon beim

Erhitzen an der Luft findet unter Gelbfärbung allmählig wieder der Uebergang in den Farbstoff statt. Die alkalische Lösung wird durch Ferricyankalium sofort gelbbraun gefärbt.

Die Zusammensetzung und Bildung des Hydrokörpers lässt kaum einen Zweifel darüber, dass er als Tetraoxytriphenylmethan,



aufzufassen ist.

#### Bromverbindung.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten des Resorcinbenzeins zu Brom, mit welchem es eine Verbindung eingeht, welche eine täuschende Aehnlichkeit mit dem Eosin besitzt. Lässt man zu der alkoholischen Lösung des Resorcinbenzeins Bromdampf zutreten, so scheidet sich alsbald ein feurig rothes Pulver ab. Das durch direkten Zusatz von Brom zu der Lösung erhaltene Bromprodukt ist kein einheitlicher Körper. Dagegen erhält man ein Produkt von constanter Zusammensetzung, wenn man die einem Tetrabromsubstitutionsderivat entsprechende Menge Brom, in Eisessig gelöst, zu der Lösung des Resorcinbenzeins in Alkohol und Eisessig zugiebt. Unter Wärmeentwicklung findet die Ausscheidung der rothen Bromverbindung statt; durch Wasserzusatz wird dieselbe vollendet. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz deutet darauf hin, dass vier Bromatome in das Molekül  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4$  eingetreten sind.

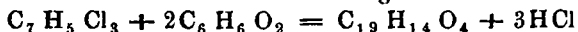
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_4$
C	36.69	$\text{C}_{19} = 228 = 36.65$
H	1.65	$\text{H}_{10} = 10 = 1.60$
Br	50.97	$\text{Br}_4 = 320 = 51.44$
O	—	$\text{O}_4 = 64 = 10.31$
		622    100.00.

Die Bromverbindung ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig und den übrigen Lösungsmitteln. Es gelang nicht, sie in gut krystallisirter Form zu erhalten. Auch ihre Salze sind weit weniger charakteristisch, als diejenigen des Eosins. Die Alkalisalze sind schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit der granatrothen Farbe der Eosinsalze. Die Lösung zeigt eine schwächere Fluorescenz, als die der letzteren. Wolle und Seide wird dadurch ächt gefärbt mit einer dem Eosin sehr ähnlichen Nuance. Auch das Spectrum kommt dem des Eosins sehr nahe.

Noch sei erwähnt, dass die Versuche, eine Acetverbindung des Resorcinbenzeins darzustellen, wie eine solche aus dem entsprechenden Phenolfarbstoff mit Leichtigkeit erhalten wurde, bisher resultatlos verliefen. Auch von sauren, schwefligsauren Alkalien wird das Resor-

cinbenzeïn nicht aufgenommen, während das Phenolbenzeïn dadurch leicht fixirt wird und mittelst der Natriumbisulfidverbindung gereinigt werden kann.

Die Deutung der Constitution des Resorcinbenzeïns, dessen Bildung offenbar zunächst nach der Gleichung:



erfolgt, wird etwas complicirt durch das Ergebniss der analytischen Untersuchung, dass es bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedenem Wassergehalt auftritt. Die Analyse der bei 130° getrockneten Substanz  $C_{38}H_{26}O_7 = 2C_{19}H_{14}O_4 \cdot H_2O$  weist zunächst darauf hin, dass eine Anhydridbildung durch Austritt eines Molekül Wasser aus zwei Molekülen des Complexes  $C_{19}H_{14}O_4$  eintritt.

Durch die Untersuchungen von Barth und Weidel<sup>1)</sup> ist der Nachweis geliefert worden, dass das Resorcin unter dem Einfluss der Salzsäure und auch anderer Säuren bei einer Temperatur von etwa 180° eine grosse Neigung zu einer ätherartigen Condensation mehrerer Moleküle unter Wasseraustritt besitzt. Die gleichen Bedingungen, nämlich Chlorwasserstoff und erhöhte Temperatur, sind aber bei der Bildung des Resorcinbenzeïns durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Resorcin gegeben.

Bei 100° zeigt die Substanz die Zusammensetzung  $2C_{19}H_{14}O_4 + H_2O$ . Die Analyse lässt hier die Frage offen, ob die beiden Moleküle Wasser, welche beim Erhitzen entweichen, in Form der Carbinolhydroxyle oder als Krystallwasser vorhanden sind.

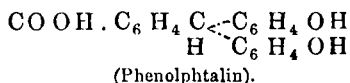
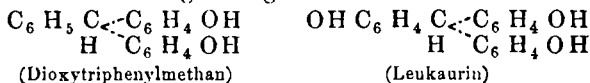
Wie auf Phenol und Resorcin wirkt das Benzotrichlorid auch auf die übrigen Phenole constant in dem Verhältniss von einem Molekül zu zwei Molekülen des betreffenden Phenols ein unter Bildung von Farbstoffen, welche sämmtlich der Gruppe des Triphenylmethans angehören. In ihrem ganzen Charakter sind dieselben vollkommen parallel den entsprechenden Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen. Die Produkte aus Benzotrichlorid mit den Kresolen, mit Brenzcatechin und Hydrochinon, mit Orcin und  $\beta$ -Naphtol sind gelb bis gelbroth. Mit Pyrogallussäure dagegen giebt das Benzotrichlorid genau wie die Phtalsäure einen blauen, mit  $\alpha$ -Naphtol einen grünen Farbstoff.

Diese durchgehende Aehnlichkeit, welche die Verbindungen des Benzotrichlorids einerseits und der Phtalsäure andererseits mit Phenolen zur Schau tragen, spricht sehr deutlich für die Auffassung<sup>2)</sup> der letzteren als Triphenylmethanderivate. Nach dem jetzigen Stand der Untersuchung leiten sich demnach drei analog constituirte Gruppen von Phenolfarbstoffen vom Triphenylmethan ab. Am einfachsten constituirte ist die Gruppe der Benzotrichloridfarbstoffe, welche die eine

<sup>1)</sup> Barth und Weidel, diese Berichte X, 1464.

<sup>2)</sup> Baeyer, diese Berichte XII, 645.

Phenylgruppe des Triphenylmethans unverändert enthalten. An sie schliesst sich zweitens die Gruppe der Rosolsäure, bei welcher eine Hydroxylgruppe, und drittens die Gruppe der Phtaleïne, bei welchen eine Carboxylgruppe substituierend in jene Phenylgruppe des Triphenylmethans eingetreten ist. Als die Vertreter dieser drei Gruppen können die drei Leukoverbindungen aufgestellt werden:



Schliesslich möchte ich die principielle Verschiedenheit der Eigenschaften betonen, welche zwischen den Verbindungen des Benzotrichlorids mit Phenolen und den Produkten der Einwirkung des Benzoylchlorids auf Phenole besteht, wobei Oxyketone sich bilden <sup>1)</sup>. Letztere Substanzen, welche Oxyabkömmlinge des Benzophenons  $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{CO} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5$  oder Dibenzophenons  $(\text{C}_6 \text{H}_5 \text{CO})_2 \text{C}_6 \text{H}_4$  sind, welchen also die Oxyketongruppe charakteristisch ist, sind sämtlich farblos. Die mittelst Benzotrichlorid dargestellten Verbindungen, welche, wie die Rosolsäure und die Phtaleïne, der Triphenylmethangruppe angehören, sind dagegen sämtlich gefärbt. Es deutet diese Thatsache von Neuem darauf hin, dass die Triphenylmethangruppierung die eigentliche Trägerin des farbbildenden Elements ist.

### 156. Hans Jahn: Bemerkung zur Einwirkung des Phosphoniumjodides auf Schwefelkohlenstoff.

(Eingegangen am 18. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich habe unlängst der Gesellschaft die Resultate einer Untersuchung über die Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Schwefelkohlenstoff dargelegt. <sup>2)</sup> Zu meinem Bedauern habe ich übersehen, dass im 10. Bande der neuen Folge des Journals für praktische Chemie eine Abhandlung des Hrn. Prof. E. Drechsel „Ueber eine neue Bildungsweise des Trimethylphosphins“ enthalten ist, in welchen Resultate beschrieben sind, die bei der Einwirkung des Phosphoniumjodides auf Schwefelkohlenstoff erhalten wurden.

Nach den Beobachtungen des Hrn. Prof. Drechsel verläuft die Reaktion wesentlich verschieden, je nachdem man Phosphoniumjodid mit wenig oder mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff digerirt. Im

<sup>1)</sup> O. Doebner und W. Stackmann, diese Berichte IX, 1918; X, 1968; XI, 2268; O. Doebner und W. Wolff *ibid.* XII, 661.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 127.