

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{38}N_2O$
C	77.74	77.83 pCt.
H	10.30	10.27 „
N	8.45	7.57 „

Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe, welche auf Zusatz von Kaliumbichromat in ein vergängliches Rosenroth umschlägt.

Erukasäurephenylhydrazid, $C_{21}H_{41} \cdot CO \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$, bildet ein weisses, leichtes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 82° .

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{48}N_2O$
N	6.75	6.54 pCt.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist farblos und wird durch Kaliumbichromat blutroth, dann braun gefärbt.

Brassidinsäurephenylhydrazid, $C_{21}H_{41} \cdot CO \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$ hat den Schmelzpunkt 95° und bildet eine weisse, leichte Krystallmasse.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{48}N_2O$
N	7.10 6.90	6.59 pCt.

Die Farbreaction in concentrirter Schwefelsäure entspricht der der vorigen Verbindung.

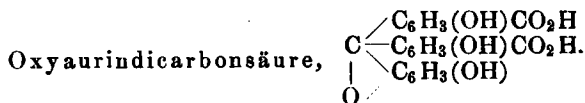
Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

397. N. Caro: Ueber Oxyaurine und Oxyaurincarbonsäuren.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. August.)

Vor Kurzem habe ich in diesen Berichten¹⁾ eine grössere Anzahl von Oxyaurinen und Oxyaurincarbonsäuren beschrieben und auf ihre beizenfärbenden und spectroscopischen Eigenschaften untersucht. Im Folgenden theile ich noch einige ergänzende Versuche mit.



1 Mol. Methylendisalicylsäure und 1 Mol. Resorcin werden in 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst und das Auflösen event.

¹⁾ Diese Berichte XXV, S. 939.

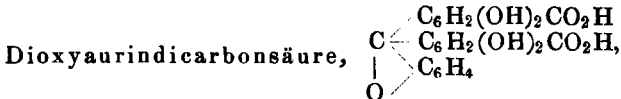
durch Erwärmen auf 60° beschleunigt. Die abgekühlte Lösung wird unter starkem Umrühren in eine Nitrose aus 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1/2 Theil Natriumnitrit eingetragen und die hierdurch gebildete Oxyaurindicarbonsäure durch Eingiessen der Lösung in Wasser gefällt. Der Farbstoff wird zur Reinigung in gleicher Weise, wie bei der Aurindicarbonsäure beschrieben (l. c.), in seine Schwefligsäureverbindung überführt. Zu diesem Zwecke wird die ausgefällte Oxyaurindicarbonsäure in Alkali gelöst, die Lösung bis zur Entfärbung mit Natriumbisulfidlösung versetzt und partiell mit Salzsäure neutralisirt. Es fällt dabei zuerst die farblose Schwefligsäureverbindung aus, während Harze in Lösung bleiben. Durch Erwärmen der Schwefligsäureverbindung auf 100° während 2 Stunden erhält man die reine Oxyaurindicarbonsäure, die aus heissem verdünnten Alkohol als rothes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver ausgeschieden wird. Auch für die weiter unten beschriebenen Verbindungen wurde diese Darstellungs- und Reinigungsweise beibehalten. — Die Oxyaurindicarbonsäure ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich, unlöslich in Aether. Bei 140° zersetzt sie sich, ohne vorher zu schmelzen.

	Gefunden	Ber. für C ₂₁ H ₁₄ O ₈
C	63.50	63.96 pCt.
H	3.28	3.55 »

Die Baryum-, Calcium-, Blei-, Thonerde- und Eisensalze sind in Wasser sehr schwer resp. unlöslich und dunkelroth bis rothblau gefärbt.

Oxyaurindicarbonsaures Calcium, C₂₁H₁₂O₈Ca, wurde, ebenso wie die im Folgenden beschriebenen Kalksalze, durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der freien Säure mit Calciumchloridlösung dargestellt.

	Gefunden	Ber. für C ₂₁ H ₁₂ O ₈ Ca
Ca	8.94	9.25 pCt.

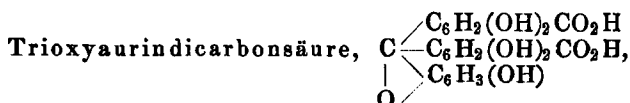


entsteht in der angegebenen Weise durch Condensation von 1 Mol. Methylendiresorcyssäure mit 1 Mol. Phenol.

	Gefunden	Ber. für C ₂₁ H ₁₄ O ₉
C	61.24	61.46 pCt.
H	3.26	3.41 »

Dioxyaurindicarbonsaures Calcium, C₂₁H₁₂O₉Ca.

	Gefunden	Ber. für C ₂₁ H ₁₂ O ₉ Ca
Ca	8.81	8.90 pCt.



wurde erhalten durch Condensation von Methylendiresorcyssäure (1 Mol.) mit Resorcin (1 Mol.). Sie krystallisirt in mikroskopischen Blättchen und ist in heissem Wasser und Alkohol löslich, dagegen in Aether und Benzol unlöslich. Die Wasserlöslichkeit der Verbindungen dieser Reihe steigt mit der Zahl der Hydroxyle.

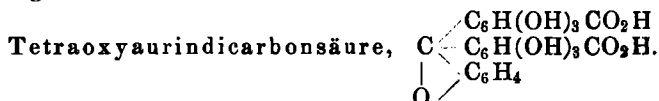
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$
C	58.92	59.15 pCt.
H	3.04	3.28 »

Trioxyaaurindicarbonsaures Calcium, $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{Ca}$.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{Ca}$
Ca	8.40	8.62 pCt.

Die Condensationsproducte der Methylendisalicylsäure resp. Methylendiresorcyssäure mit Pyrogallol konnte ich im analysenreinen Zustande nicht erhalten.

Die Condensationsproducte von Methylendigallussäure und Phenolen entstehen nur in schlechten Ausbeuten und ihre Reinigung ist infolge Oxydation der alkalischen und auch der wässrigen Lösungen äusserst schwierig.



aus Methylendigallussäure in der angegebenen Weise dargestellt und gereinigt, stellt ein rothviolettes Pulver dar, das unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, heissem Wasser und Alkalien ist.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_{11}$
C	56.65	57.01 pCt.
H	2.74	3.16 »

Tetraoxyaaurindicarbonsaures Calcium, $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{O}_{11}\text{Ca}$.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{O}_{11}\text{Ca}$
Ca	8.25	8.33 pCt.



ist dargestellt worden durch Condensation von 1 Mol. Methylendigallussäure und 1 Mol. Resorcin in Lösung von 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Eisessig bei einer Temperatur von 5—7°.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{14}O_{12}$
C	54.65	55.02 pCt.
H	2.83	3.05 „

Pentaoxyaurindicarbonsaures Calcium

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{12}O_{12}Ca$
Ca	8.00	8.06 pCt.

Die dargestellten Aurindicarbonsäuren sind noch sämtlich beizenfärbende Verbindungen. Sie färben schwächer und weniger schön, als die Aurintricarbonsäuren; die Resorcylsäure verursacht auch hier eine Nuancirung in's Orange, die Gallussäure in's Braun. Die Abkömmlinge der Methylendigallussäure färben schlecht, da sie sich in Lösung beim Kochen oxydiren. Charakteristische Relationen ergab der Vergleich der Absorptionsspectra der alkalischen Lösungen dieser Verbindungen. Wie die untenstehende, sowie die in diesen Berichten S. 949 befindliche Tafel zeigen, besitzen alle Abkömmlinge der Salicylsäure und des Phenols gleichmässig eine Auslöschung zwischen *D* und *b*, sämtliche Abkömmlinge des Resorcins und der Resorcylsäure (β) eine Auslöschung zwischen *b* und *F*. Die gemischten Abkömmlinge zeigen beide Auslöschungen.

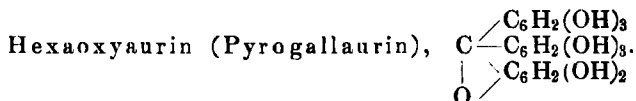
<i>A a B C</i>	<i>D</i>	<i>E b</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	
						Methylendisalicylsäure + Phenol.
						Methylendisalicylsäure + Resorcin.
						Methylendiresorcyl- säure + Phenol.
						Methylendiresorcyl- säure + Resorcin.
						Methylendigallussäure + Resorcin.
						Methylendigallussäure + Resorcin.
						Methylendiresorcin + Resorcin (Resaurin).

Schliesslich habe ich noch einige Versuche in der Richtung an- gestellt, ob auch die blosse Vermehrung der Hydroxyle des Aurins bei geeigneter Stellung derselben ohne Mitwirkung von Carboxylgruppen zu beizenfärbenden Aurinen führt. Von derartigen Verbindungen ist

bereits ein Trioxyaurin, das Resaurin von Nencki¹⁾ und Schmid, $C_{19}H_{14}O_6$, bekannt, das ich nach deren Angaben von Neuem dargestellt habe:

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{14}O_6$
C	67.46	67.45 pCt.
H	4.13	4.14 »

und als Beizen nicht färbend befunden habe. Unter Benutzung derselben Darstellungsmethode habe ich ein Hexaoxyaurin, das Pyrogallaurin, dargestellt.



3 Theile Pyrogallol werden mit 1 Theil Ameisensäure und 1 Theil Zinkchlorid 4 Stunden lang auf dem Wasserbade auf 80° erhitzt; die geschmolzene Masse wird dann mit Salzsäure versetzt, mit Alkohol verdünnt, abfiltrirt und das Filtrat mit Aether gefällt. Das erhaltene Product wird mehrmals aus Alkohol mit Aether ausgefällt und dann aus heissem Alkoholäther ausgeschieden. Das Pyrogallaurin

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{14}O_9$
C	58.42	59.06 pCt.
H	3.61	3.62 »

stellt ein rothes, äusserst hygroskopisches Pulver dar, das leicht in Alkohol und Wasser löslich, dagegen unlöslich in Aether ist. In wässriger, sowie alkalischer Lösung oxydirt es sich leicht. Im Gegensatz zum Aurin und Resaurin erwies sich das Pyrogallaurin als ein, wenn auch nicht grade schön beizenfärbender Farbstoff, was offenbar von seinen Hydroxylgruppen abhängt.

Bezüglich der Analysenzahlen der vorstehenden Verbindungen möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass dieselben häufig etwas weniger Wasserstoff ergeben haben, als sich für die Verbindung berechnet. Offenbar hängt dies mit der grossen Neigung der Oxyaurine mit hohen Hydroxylzahlen zur Oxydation und dementsprechendem Wasserstoffverlust zusammen.

Organisches Laborat. der Technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Journ. für prakt. Chemie 23, 547.