

Dibrom- $\alpha$ -dinaphtyloxyd,  $C_{20}H_{12}Br_2O$ .

Wendet man beim Bromiren statt des  $\beta$ -Dinaphtyloxydes das entsprechende  $\alpha$ -Derivat an, so erhält man nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol schöne, wasserhelle Krystalle des Dibrom- $\alpha$ -dinaphtyloxydes welche, im Gegensatz zur  $\beta$ -Verbindung kein Krystallbenzol enthalten, bei  $158^{\circ}$  schmelzen und in kaltem Benzol, sowie heissem Eisessig löslich sind.

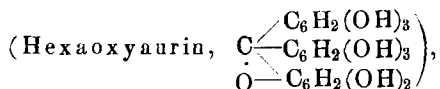
Analyse: Gef. Proc.: C 55.80, H 3.01, Br 37.19; ber. für  $C_{20}H_{12}Br_2O$  Proc.: C 56.07, H 2.80, Br 37.38.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

## 51. N. Caro: Ueber das Trioxyaurin aus Brenzkatechin.

(Eingegangen am 2. Februar).

In zwei früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> habe ich im Anschluss an die zuerst von Geigy<sup>2)</sup> dargestellte beizenfärbende Aurintricarbonsäure zahlreiche Aurincarbonensäuren mit variirenden Carboxyl- und Hydroxylzahlen dargestellt und gezeigt, dass diese Carbonsäuren, solange sie ein Carboxyl und Hydroxyl in Orthostellung besitzen, unabhängig von der Anzahl der Carboxyle, wenn auch bei Verringerung derselben schwächer, beizenfärbend sind. Ferner hatte ich ein von der Pyrogallussäure sich ableitendes Pyrogallaurin



dargestellt und nachgewiesen, dass hier trotz des Nichtvorhandenseins von Carboxylgruppen, die beizenfärbende Eigenschaft schon durch drei Gruppen von benachbarten Hydroxylen erreicht wird. — Zur Vervollständigung dieses Gedankenganges blieb noch der Nachweis übrig, dass auch bereits ein Trioxyaurin, welches sich vom Brenzkatechin ableitet und daher zwei Gruppen von je zwei ortho-gestellten Hydroxylen besitzt, beizenfärbend wird, im Gegensatz zu dem aus Resorcin entstehenden Trioxyaurin (Resaurin von Nencki und Schmid), welches die gleiche Zahl von Hydroxylgruppen aber nicht in Orthostellung hat, und von dessen vollständigem Unvermögen Beizen anzufärben ich mich überzeugt hatte. Zu diesem Zwecke versuchte ich zunächst wieder von dem Zwischenproduct, dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 939 und 2671.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 49970.

Methyldibrenzkatechin,  $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \end{matrix}$

auszugehen. Diese Verbindung entsteht leicht, wenn man 5 Th. Brenzkatechin in 50 Th. Wasser löst, die Lösung mit 1 Th. 40 proc. Formaldehydlösung und einigen Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt und eine Zeit lang kocht. Das Methyldibrenzkatechin scheidet sich dabei als ein weisser, flockiger Niederschlag ab, der wiederholt aus 50 procentiger Essigsäure umkrystallisirt wird.

Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$  Proc.: C 67.24, H 5.17; gef. Proc.: C 67.14, H 5.11.

Die Verbindung krystallisirt in Nadeln, die bei  $220^\circ$  unter Zersetzung schmelzen; es löst sich leicht in Alkalien, schwer dagegen in Alkohol und Eisessig, und ist in Wasser ganz unlöslich.

Trioxyaurin aus Brenzkatechin,  $\text{C} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \\ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_3\text{OH} \end{matrix}$

Durch Condensation des Methyldibrenzkatechins mit Brenzkatechin mittels Schwefelsäure bei Zusatz eines Oxydationsmittels (Natriumnitrit und dgl.) konnte ich analysirbare Substanzen nicht erhalten. Das Ziel wurde indessen erreicht durch Anwendung des von Nencki und Schmid<sup>1)</sup> angegebenen Verfahrens zur Darstellung von Aurinen. Zu dem Zweck wurden 5 Th. Brenzkatechin mit der gleichen Menge Zinkchlorid und 2 Th. Ameisensäure auf dem Oelbade im Kolben mit Rückflusskühler 3 Stunden lang auf  $115^\circ$  erhitzt. Die Schmelze wird mit Salzsäure behandelt, mit absolutem Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung mit Aether versetzt. Es fällt dabei ein dunkelrother, krystallinischer Niederschlag aus, der durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether gereinigt wird.

Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_6$  Proc.: C 67.45, H 4.14; gef. Proc.: C 67.15, H 4.38.

Die Analyse entspricht dem gesuchten Trioxyaurin. Dasselbe krystallisirt in Blättchen, ist leicht löslich in Alkalien und in Alkohol mit schöner, rother Farbe, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Das Färberesultat mit dieser Substanz entsprach ganz der Erwartung. Die wässrig alkoholische Lösung färbt mit Thonerde oder Eisenoxyd gebeizte Stoffe hübsch rothholzartig und kräftig an, im Gegensatz zum Resaurin, das Beizen durchaus nicht färbt.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 23, 547.