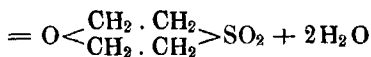


Oxäthylsulfinsäure



Diäthylenoxydsulfon

Das Sulfon ist in Aether schwer, in Chloroform leicht löslich. Es schmilzt bei 130° und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur unzersetzt.

Analyse: Ber. Procente: C 35.29, H 5.89, S 23.53,

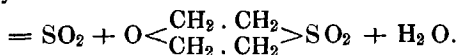
Gef. » » 35.39, » 5.93, » 23.81.

Die Bildung des Diäthylenoxydsulfons, von welchem ca. 10 pCt. bei der Verseifung des Diäthylendisulfons entstehen, erklärt die früher erwähnte Thatsache, dass bei der Verseifung des Diäthylendisulfons niemals zwei Moleküle Kalilauge durch ein Molekül Disulfon gebunden werden, sondern zur Neutralisation immer 10—15 pCt. Alkali weniger als die berechnete Menge erforderlich sind.

Die Entstehung des Diäthylenoxydsulfons könnte auch noch in einer anderen Weise, nämlich aus der Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure direct erfolgen, indem schweflige Säure unter gleichzeitiger Oxydation abgespalten wird:



Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure



Eine Abspaltung von schwefliger Säure findet aber bei der Verseifung nicht statt, so dass dieser Weg der Bildung des Diäthylenoxydsulfons völlig ausgeschlossen ist. Ob bei seiner Entstehung etwa noch andere Vorgänge in Betracht zu ziehen sind, müssen weitere Versuche lehren.

Freiburg i. B., 15. April 1893.

225. K. Hofmann: Ueber einige Farbstoffe der Triphenylmethanreihe.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der K. Akad. der Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 27. April.)

Bekanntlich wirkt Benzaldehyd bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln auf Phenole und aromatische Amine ein unter Bildung von Derivaten des Triphenylmethans. Eine merkwürdige Ausnahme davon macht die Reaction zwischen Benzaldehyd und Pyrogallol bei

Gegenwart von rauchender Salzsäure. Erhielt doch A. v. Baeyer¹⁾ auf diesem Wege eine farblose Verbindung, der er die Formel $C_{26}H_{22}O_7$ zutheilt. Spätere Versuche von Michaël²⁾ ergaben im Wesentlichen ein übereinstimmendes Resultat, nur war der dort erhaltene Körper um 1 Molekül Wasser ärmer, er besass nämlich die Zusammensetzung $C_{26}H_{20}O_6$, die Acetylverbindung gab $C_{26}H_{14}O_6(COCH_3)_6$.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass 2 Moleküle Benzaldehyd mit 2 Molekülen Pyrogallol zusammentreten, dass also keine Triphenylmethanderivate entstehen.

Dies veranlasste mich nun, zu untersuchen, ob bei Anwendung eines anderen Condensationsmittels und bei anderen Mengenverhältnissen die Reaction nicht in gewohnter Weise zu Körpern der Triphenylmethanreihe führen könne. Dieses Ziel wurde auch erreicht und es soll im Folgenden darüber, sowie über einige unerwartete Thatsachen berichtet werden.

Nach zahlreichen Vorversuchen verfuhr ich in folgender Weise: 20 g Pyrogallol wurden mit 35 g Chlorzink gut gemischt und dann 12 g Benzaldehyd hinzugefügt, worauf das Ganze in einem Kolben im Oelbade während 6 Stunden auf $130 - 135^{\circ}$ erhitzt wurde. Die dunkel-rothbraune Schmelze wurde nach dem Zerkleinern fünfmal mit heissem, schwach salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen. Es war kein Benzaldehydgeruch mehr zu bemerken, die Auszüge waren röthlich braun gefärbt. Der ungelöste Theil wurde sodann in 300 g siedendem Eisessig gelöst, filtrirt und das braunrothe Filtrat auf $\frac{1}{4}$ des anfänglichen Volumens eingeeengt. Dann wurde mit 400 ccm Wasser der Farbstoff als dunkel-ziegelrother Niederschlag gefällt. Dieser wog bei 50° getrocknet 22 g. Controllversuche ergaben, dass die Ausbeute stets gegen 110 pCt. des angewandten Pyrogallols beträgt, wenn man in der angegebenen Weise verfährt.

Der so erhaltene Körper löst sich in Alkohol und verdünnter Natronlauge mit rothbrauner, in concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe. Die Absorption des Lichtes ist eine einseitige und nimmt vom brechbareren Theile des Spectrums gegen den weniger brechbaren zu allmählich ab. Auf ungebeizter Wolle färbt die Substanz dem Galloflavinchromlack ähnliche Töne. Seide lässt sich von hellem Oliv bis zu dunklem Braun färben. Auffallend und für die Aufklärung der Constitution des Körpers wichtig ist dessen Unvermögen, auf ungebeizte Wolle zu gehen. Er scheint demnach keine benachbarten Hydroxyle mehr zu enthalten, trotzdem er sich vom Pyrogallol ableitet.

Mit Chloranil in alkoholischer Lösung erhitzt, veränderte sich die Farbe nicht, es lag also keine Leukoverbindung im gewöhnlichen

¹⁾ Diese Berichte 5, 280.

²⁾ Diese Berichte 19, 1389.

Sinne vor. Auch veränderte sich die Lösung in verdünnter Natronlauge beim Durchsaugen von Luft nicht bemerkenswerth. Durch Einleiten von Schwefligsäure in die alkoholische Lösung trat keine Entfärbung ein, ebenso wenig beim Versetzen der alkalischen Lösung mit Natriumbisulfit. Ebenso wenig konnte mit Cyankalium die Farbe verändert werden. Mit Zinkstaub und verdünnter Natronlauge erhitzt, wurde die Lösung nicht entfärbt. Bromwasser veränderte die rothgelbe Farbe des alkalischen Filtrates nicht.

All' dies zwingt zu der Annahme, dass der Körper kein Analogon des Aurins ist.

Zur weiteren Reinigung wurde aus Eisessig krystallisirt, doch schienen die so erhaltenen braunschwarzen Kryställchen zu sehr mit harzigen Substanzen verunreinigt zu sein, als dass sie zur Analyse hätten verwendet werden können. Als bestes Reinigungsverfahren stellte sich schliesslich das folgende heraus:

Die Substanz wurde in heisser 50procentiger Essigsäure gelöst, wobei die Harze zurückblieben, das Filtrat wurde nach dem Einengen mit Wasser versetzt, wodurch die Hauptmenge des Farbstoffs in dunkel-ziegelrothen amorphen Blättchen niederfiel. Nach dem Filtriren und Waschen wurde dies Verfahren zweimal wiederholt. Die im Vacuum getrocknete Substanz ergab:

Analyse: Gef. Procente: C 74.93, H 4.3.

Ein zweiter Versuch, wobei 6 g Benzaldehyd mit 8 g Pyrogallol condensirt wurden, lieferte ein Product von der Zusammensetzung:

Analyse: Procente: C 74.8, H 4.23.

Um der Constitution des Körpers näher zu treten, wurde versucht, die Hydroxylwasserstoffatome durch Acetyl- zu ersetzen. Es wurden auf 1 Theil Substanz 5 Theile frisch geschmolzenes Natriumacetat und 10 Theile Essigsäureanhydrid verwendet und 2 Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die so erhaltene Verbindung lässt sich aus 90procentigem Sprit in kleinen ziegelrothen Blättchen krystallisiren. Nach dieimaligem Umkrystallisiren unter Anwendung von Thierkohle besass sie die Zusammensetzung:

Analyse: Gef. Procente: C 71.1, H 4.53.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 178 und 182°.

Dieser Körper löst sich in Alkohol mit rothgelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz. Die Lösung in Eisessig ist roth gefärbt und fluorescirt tief moosgrün. In kalter verdünnter Natronlauge erfolgt keine Lösung. Beachtenswerth ist die intensive Färbung deshalb, weil sie beweist, dass kein Analogon des Aurins vorliegt, da dieses eine farblose Acetylverbindung liefern müsste.

Zwei weitere Versuche lieferten Producte von folgender Zusammensetzung:

Analyse: Gef. Procente: C 70.82, H 4.61.

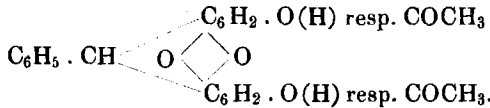
» » 71.20, » 4.38.

Eine Bestimmung nach Raoult in Eisessig ergab das Moleculargewicht 320.

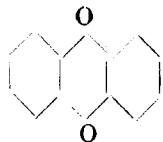
Aus den Analysen folgt als wahrscheinlichste Formel für die Hydroxylverbindung $C_{19}H_{12}O_4$, für das Acetylderivat $C_{23}H_{16}O_6$:

Analyse: Gef. Procente: C 75 resp. 71.14. H 3.95 resp. 4.12.

Die Structur lässt sich durch folgende Formel ausdrücken¹⁾:



Danach wäre in der Verbindung eine Gruppe anzunehmen, welche

als Diphenylendiäther, , zu betrachten ist. Dieser Körper

würde sich vom Anthrachinon in ähnlicher Weise ableiten, wie das Xanthon. Nach den zum Schlusse angeführten Beobachtungen erscheint es mir als wahrscheinlich, dass diese Verbindung als ein Chromogen aufzufassen ist, und dass die Farbstoffnatur der besprochenen Benzaldehydpyrogallolcondensationsproducte darauf zurückzuführen ist. Jedenfalls erklärt sich durch diese Anschauung die Nichtreducirbarkeit sowie das Unvermögen des Körpers auf Beizen zu ziehen, da, wie ersichtlich, nur noch zwei Hydroxylgruppen vorhanden sind, welche nicht in der sogenannten Alizarinstellung zu einander stehen. Ausserdem lässt sich denken, dass die doppelte Sauerstoffverketung der beiden Pyrogallolmoleküle die beiden Hydroxylgruppen, falls dieselben überhaupt in Parastellung zum bindenden Methankohlenstoffatom stehen, beeinflusst, derart, dass eine eventuell erfolgende Oxydation nicht zu einem Aurinanalogen führen kann.

Für die Annahme eines Methanwasserstoffatoms in dem Condensationsproduct von Benzaldehyd und Pyrogallol mittels Chlorzink sprechen folgende Thatsachen.

Bei dem Versuche, durch Bromiren zu einem brauchbareren Farbstoffe zu gelangen, wurde beobachtet, dass die Reaction bei der Einführung eines Bromatoms stehen bleibt, wenn man wie folgt verfährt. Die Lösung der Substanz in Natronlauge wurde mit einer vorher erhitzten Lösung von Brom in Natronlauge versetzt, wobei auf ein Molekül Farbstoff 4 Atome Brom genommen wurden. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure blieb die Mischung 48 Stunden in einer verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Tempe-

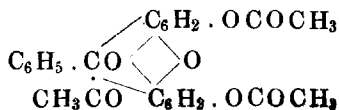
¹⁾ Anmerkung: Ich benutze diese Structurformeln nur zu dem Zwecke, um in übersichtlicher Weise die mitgetheilten Thatsachen zusammenzufassen.

ratur stehen. Es war noch viel freies Brom vorhanden. Die Analyse des mit Hilfe von Thierkohle in alkoholischer Lösung und Einengen im Vacuum gereinigten Productes gab 19.5 pCt. Brom, während 20.9 pCt. berechnet sind für: $C_{19}H_{11}O_4Br$. Die alkoholische Lösung war rothbraun gefärbt und zeigte ein dem nicht bromirten Product ähnliches Absorptionsspectrum. Auf Seide färbt der Körper dem Phosphin ähnliche Töne.

Merkwürdig ist, dass beim Erhitzen von 1 Theil nicht bromirter Substanz mit 10 Theilen frisch geschmolzenem Natriumacetat und 20 Theilen Essigsäureanhydrid während 8 Stunden am Rückflusskühler in zwei gesonderten Versuchen Körper von folgender Zusammensetzung erhalten wurden:

Analyse: Gef. Procente: C 69.4, H 4.65.
» » 69.59, » 4.5.

während für den Körper:



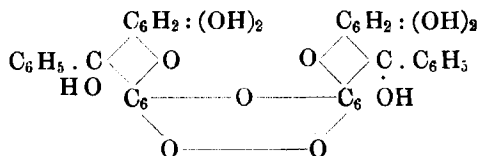
folgt:

Procente: C 69.76, H 4.19.

Die Farbe und das übrige Verhalten unterschied diese Verbindung nicht erheblich von dem Diacetylproduct. Sie war wie diese in kalter Natronlauge unlöslich. Da ich bis jetzt in der Litteratur über die Ersetzbarkeit des Methanwasserstoffatoms durch Acetyl unter obigen Reactionsbedingungen nichts vorfand, so werde ich diese Sache gelegentlich weiter verfolgen.

Es schien mir nun von Interesse, zum Vergleich mit dem obigen Triphenylmethanderivat den vom Hexaoxytriphenylcarbinol sich ableitenden Farbstoff darzustellen.

O. Döbner und A. Förster¹⁾ haben durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Pyrogallol das sogen. Pyrogallolbenzein erhalten, welchem sie die Formel:



zuteilen.

Indessen lag mir daran, nicht vom Benzotrichlorid, sondern vom Benzaldehyd auszugehen, da voraussichtlich die Bildung des gesuchten Körpers auf diesem Wege glatter verlaufen sollte.

¹⁾ Ann. d. Chem. 257, 60—68.

A. v. Baeyer¹⁾ hat beim Zusammenschmelzen von Benzaldehyd mit Pyrogallol nehem einem farblosen Körper in untergeordneter Menge ein rothes Oxydationsproduct erhalten.

Ich erhitzte gleiche Theile Benzaldehyd und Pyrogallol mit der 15fachen Menge rauchender Salzsäure zwei Stunden lang in einem Becherglase auf ca. 100°, wobei der anfänglich weisse Niederschlag durch Gelb in Braun und schliesslich in ein dunkles Purpurroth überging. Nach dem Filtriren wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. In 96procentigem heissem Sprit ging der Körper mit tieferer Farbe in Lösung bis auf einen geringen Antheil eines farblosen Productes. Dies letztere liess sich beim weiteren Erhitzen mit viel Salzsäure bei Luftzutritt vollkommen in die rothe Verbindung überführen. Da die letztere aus Alkohol nur schwer zu krystallisiren ist, so wurde in 50procentiger heisser Essigsäure gelöst und nach dem Filtriren und Einengen mit Wasser gefällt. Nachdem dies Verfahren dreimal wiederholt worden war, besass der im Vacuum getrocknete Farbstoff eine prachtvoll rothe Farbe. Die Lösung in verdünnter Natronlauge ist blau und wird beim starken Verdünnen rosa. Mit Zinkstaub und Natronlauge fand in der Wärme vollständige Entfärbung statt, ebenso mit Salzsäure und Zinkstaub in verdünnter alkoholischer Lösung. Aus dem Filtrate fielen beim Zusatz von Wasser dichte weisse Flocken aus, die sich bald rötheten. Auf Zusatz von schwefliger Säure zu der alkoholischen rothen Lösung wurde die Farbe viel heller und schlug in rothgelb um.

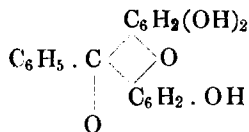
Nach dreitägigem Trocknen im Vacuumexsiccator zeigte das Product folgende Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{12}O_5$.

Procente: C 71.25, H 3.75.

Gef. > > 70.94, > 4.2.

Die Konstitution des Farbstoffs lässt sich am einfachsten folgendermaassen darstellen:



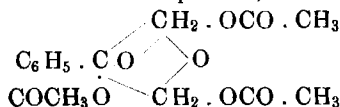
Es scheint also hier der gesuchte Körper der Aurinreihe vorzuliegen. Bemerkenswerth ist, dass die lebhaft rothe Farbe in Dunkelrothbraun übergeht, wenn man 2 Stunden lang bei 90° trocknet. Dabei tritt auf 2 Moleküle der Substanz 1 Molekül Wasser aus.

Analyse: Procente: C 73.42, H 4.08.

Die Farbe der Lösung in verdünntem Alkali war derjenigen des bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Productes sehr ähnlich.

¹⁾ Diese Berichte 5, 25.

Die Acetylverbindung wurde erhalten, indem 5 g der Substanz mit 10 g Natriumacetat und 20 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt wurden. Nach dem Waschen mit Wasser wurde dreimal aus 90 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Nach dem Trocknen im Vacuum besass der Körper eine lebhaft orange-gelbe Farbe. Die alkoholische Lösung war rothgelb, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure gelbroth gefärbt. Der Schmelzpunkt lag bei 177°. Die Analyse ergab 66.98 pCt. C und 4.33 pCt. H, was auf die Formel



oder 67.26 pCt. C und 4.03 pCt. H stimmt.

Es hatte also gleichzeitig mit der Acetylirung eine Anhydridbildung stattgefunden und zwar in dem schon früher erwähnten Sinn, wodurch auch hier die Färbung bedingt ist.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, liefert die Einwirkung von Benzaldehyd auf Pyrogallol wesentlich verschiedene Producte, je nach dem Condensationsmittel und der bei der Reaction eingehaltenen Temperatur. Mit Salzsäure bei ca. 100° erhält man unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs ein Derivat des Triphenylcarbinols, welches in wesentlichen Punkten den Verbindungen der Aurinreihe gleicht. Verwendet man jedoch Chlorzink bei höherer Temperatur (130—135°), so entstehen Körper, welche sich vom Triphenylmethan selbst ableiten und die ihre Färbung einer inneren Anhydridbildung verdanken.

Die Reaction verläuft nach meiner Ansicht in der Weise, dass zunächst zwei Moleküle Pyrogallol unter Austritt von zwei Molekülen Wasser sich zu dem Körper $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$ vereinigen, welcher dann mit einem Molekül Benzaldehyd zu dem Triphenylmethanderivat zusammentritt.

Eine Stütze für diese Ansicht bietet das Verhalten des Pyrogallols beim Erhitzen mit Chlorzink.

Es wurden 5 g Pyrogallol mit 15 g Chlorzink innig gemischt und in einem Kölbchen mit langem Halse 3 Stunden lang auf 110—130° erhitzt unter fortwährendem Durchleiten eines Wasserstoffstromes. Allmählich färbte sich die Schmelze violet, um schliesslich fast schwarz zu werden. Dann wurde dreimal mit salzsäurehaltigem heissem Wasser ausgezogen. Heisse verdünnte Natronlauge löste den Rückstand mit brauner Farbe. Nach dem Fällen mit Salzsäure wurde filtrirt, gewaschen und getrocknet. Der Körper ist in heissem, namentlich salzsäurehaltigem Wasser merklich löslich, die alkoholische Lösung ist braun gefärbt. Erwärmt man die dunkelgelbe Lösung in überschüssiger Natronlauge mit Zinkstaub, so tritt keine Veränderung ein.

Nun hat C. Böttinger¹⁾ durch Erhitzen von Pyrogallol mit rauchender Salzsäure auf 160—180° einen intensiv schwarzen Stoff erhalten, den er als Pyrogallolanhydrid bezeichnet und welcher die Zusammensetzung $C_{24}H_{14}O_7$ besitzt. So viel ich bis jetzt zu beurtheilen vermag, ist dieser Körper verschieden von dem von mir erhaltenen. Mit den Versuchen, die Natur des letzteren aufzuklären und womöglich den Diphenylendiäther selbst darzustellen, bin ich beschäftigt und hoffe ich bald darüber berichten zu können.

226. M. Bodenstein und Victor Meyer: Ueber die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze.

(Eingegangen am 4. Mai.)

Während der zeitliche Verlauf chemischer Reactionen, welche sich in Lösungen vollziehen, in zahlreichen Fällen mit grosser Exactheit hat verfolgt werden können, ist dies für die Umsetzung gasförmiger Stoffe mit meist unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden. Den einzigen Fall, in welchem die Reaction eines Gasgemisches einen regulären zeitlichen Verlauf hat erkennen lassen, bildet, wie vor 36 Jahren, so auch bis heute noch das von Bunsen und Roscoe untersuchte Chlorknallgas. Die äusserst einfache Gesetzmässigkeit, zu welcher die beiden Forscher in ihrer classischen Untersuchung gelangten, ist ebenso bekannt, wie die unermesslichen Schwierigkeiten, die sie zur Erreichung ihres Zieles überwinden mussten. Van 't Hoff²⁾, sowie Victor Meyer in Gemeinschaft mit Krause und Askenasy³⁾, haben später langwierige und umfangreiche Versuchsreihen angestellt, um den zeitlichen Verlauf der Reaction bei langsamer Verbrennung von Knallgas zu ermitteln, aber wie bekannt, völlig regellose Zahlen erhalten, die sie zu der Ansicht führten, dass beim Erhitzen von Gasgemischen die Gefässwände einen durchgreifenden Einfluss auf den Verlauf der Umsetzungen ausüben, welcher in jedem einzelnen Falle verschieden ausfällt und keine Regelmässigkeit zur Erscheinung kommen lässt. Auch Bunsen und Roscoe konnten die bestehende Gesetzmässigkeit nur in dem besonders günstigen Fall constatiren, dass dieselbe Chlorknallgasprobe in demselben Glasgefässe längere Zeit belichtet und die Menge des gebildeten Chlorwasserstoffs zeitlich verfolgt wurde. Dass auch diese einfachste und zu Messungen sehr geeignete Reaction nur gerade unter diesen Bedingungen eine Regel-

¹⁾ Ann. d. Chem. 202, 280.

²⁾ Etudes de dynamique chimique Amsterdam 1884, Seite 50ff.

³⁾ Ann. d. Chem. 264, 85 und 269, 85.