

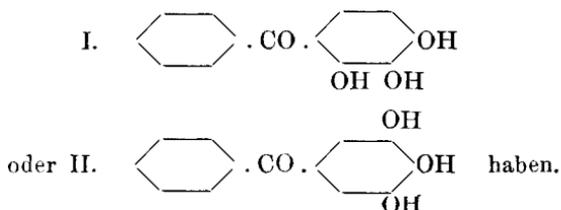
Aus den vorstehenden Versuchen darf wohl geschlossen werden, dass bei der Condensation von tertiären Aminen mit Benzaniliden die Bildung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe durch das Vorhandensein einer o-ständigen Hydroxylgruppe im Benzoësäurerest bedingt ist.

Mülhausen i/E. Chemie-Schule.

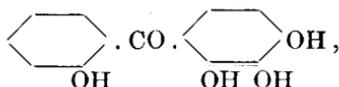
#### 463. E. Noelting und Alfred Meyer: Ueber einige aromatische Oxyketone.

(Eingegangen am 3. Nov.; mitgetheilt i. d. Sitzung vom 8. Nov. von Hrn. O. Piloty.)

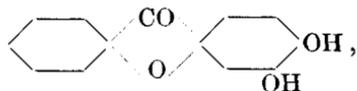
Im Jahre 1892 machten Graebe und Eichengrün<sup>1)</sup> den Versuch, die Constitution des von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik<sup>2)</sup> patentirten Trioxybenzophenons (Schmp. 130°) aufzuklären. Entstanden durch Condensation von Benzoësäure mit Pyrogallol, konnte der Körper die Formel



Ein entscheidender Beweis für die eine oder andere Formel konnte nicht beigebracht werden. — Bei dem aus Salicylsäure und Pyrogallol entstandenen Keton erklären sich die genannten Autoren für die Formel



denn dieser Körper liefert beim Erhitzen ein Oxyxanthon,

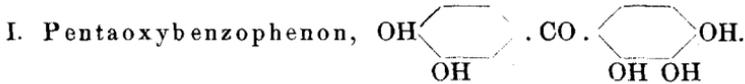


was durch Formel II nicht gut zu erklären wäre.

Im Folgenden werden einige neue Oxyketone beschrieben und die Constitution für die beiden aus Protocatechusäure und Pyrogallol einerseits, und Gallussäure und Brenzcatechin andererseits erhaltenen Pentaoxybenzophenone nachgewiesen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 969.

<sup>2)</sup> D. R. P. 49149, 50450.



Ein Theil Protocatechusäure, ein Theil Pyrogallol und drei Theile Chlorzink wurden unter ständigem Rühren eine Stunde lang auf 140—145° erhitzt. Man lässt erkalten, und wäscht mit kaltem Wasser Chlorzink und überschüssiges Pyrogallol fort. Die fein zerriebene Masse lässt man eine Zeit lang mit gesättigter Natriumacetatlösung stehen, um unveränderte Protocatechusäure zu entfernen, und krystallisirt schliesslich mehrmals aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle um. Man erhält so feine hellgelbe Nadeln, die 2 Moleküle Krystallwasser enthalten. Der Körper ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig, wenig löslich in kaltem, etwas mehr in heissem Aether, unlöslich in Benzol und Ligroin. — Die Ausbeute beträgt 20 pCt. der Theorie.

Der Körper verliert sein Krystallwasser zwischen 142 und 146°, und schmilzt dann bei 192—193°. Das wasserfreie Keton ist intensiver gefärbt.

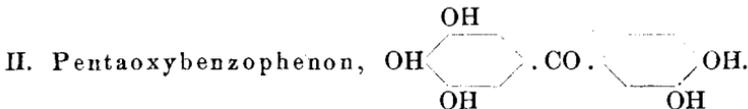
Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}O_6 + 2H_2O$ .

Procente: C 59.54, H 3.82,  $H_2O$  12.08.

Gef. » » 59.85, 59.46, » 4.18, 3.83, » 12.08.

Für das Molekulargewicht, nach Raoult in Eisessig bestimmt, wurde gefunden 270 (Theorie 290).

Wird die orangefarbene Lösung des Ketons in concentrirter  $H_2SO_4$  mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt (oder besser unter Zusatz von wenig Wasser auf 130°), so schlägt die Farbe in braun um. Durch mehrmaliges Ausäthern der verdünnten Lösung und Verdunsten des Lösungsmittels erhält man kleine gelbliche Krystalle, die durch ihren Schmp. 197°, und durch ihre Farbreactionen sich als Protocatechusäure erweisen. Die wässrige Lösung giebt zwar mit Eisenchlorid die schmutziggrüne Färbung des Pyrogallols, bezw. seiner Sulfosäure, da jedoch die violette Baryt-Reaction versagt, so ist es wahrscheinlich, dass die Schwefelsäure das Keton in Protocatechusäure und Zersetzungsproducte des Pyrogallols zerlegt hat.



Die Darstellung des Ketons aus Gallussäure und Brenzcatechin ist analog der des vorigen; während der Reaction bemerkt man eine reichliche Gas-Entwickelung. Der in derselben Weise wie der vorige gereinigte und aus Wasser krystallisirte Körper wird in einer Ausbeute von nur 3—4 pCt. erhalten. Er bildet feine gelbe Nadeln, die

2 Moleküle Krystallwasser enthalten. Er ist leicht löslich in heissem Wasser, verdünntem Alkohol und Aceton, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin, wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Eisessig.

Das Keton verliert ein Molekül Wasser im Exsiccator, das zweite gegen  $120^{\circ}$ , und schmilzt bei  $266^{\circ}$ . Wasserfrei ist es fast farblos.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$  (im Exsiccator getrocknet).

Procente: C 55.71, H 4.29,  $H_2O$  6.04.

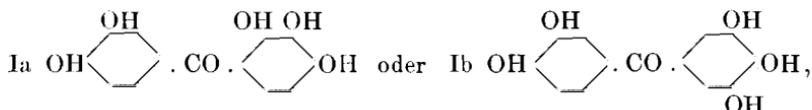
Gef. » » 56.24, 55.73, » 4.28, 4.26, » 6.21.

Die lufttrockne Substanz verlor im Exsiccator 12.07 pCt.  $H_2O$ , ber. 12.08.

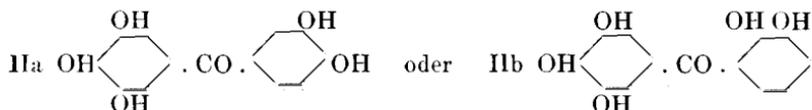
Kalte concentrirte  $H_2SO_4$  löst das Keton leicht mit rother Farbe auf, ohne es anzugreifen. Nach mehrstündigem Erhitzen dieser Lösung auf  $100^{\circ}$ , oder rascher unter Zusatz von Wasser auf  $130^{\circ}$ , lässt sich aus der braun gewordenen Lösung Protocatechusäure mit Aether extrahiren, die durch Schmelzpunkt und Eisenchlorid-Reaction identificirt wurde.

#### Constitution der beiden Pentaoxybenzophenone.

Das unter I beschriebene Keton kann eine der beiden Formeln



das unter II beschriebene eine dieser beiden Formeln



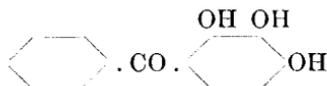
besitzen.

Da die beiden Ketone nicht identisch sind, so war für das erste die Formel Ia, für das zweite IIa wahrscheinlich. Ein Versuch, Pyrogallolcarbonsäure, ( $\text{COOH}:\text{OH}:\text{OH}:\text{OH}=1:2:3:4$ ), mit Brenzcatechin zu condensiren, um einen directen Beweis für die Formel Ia beim ersten Keton zu erbringen, verlief resultatlos. Bei der Reaction fand eine reichliche Gasentwicklung statt, und ein charakterisirtes Product liess sich überhaupt nicht isoliren.

Doch gestattet die Spaltung mit Schwefelsäure einen sicheren Schluss auf die Constitution der beiden Pentaoxybenzophenone. Da auch Keton II bei der Spaltung Protocatechusäure liefert, so muss man für diesen Körper die Formel IIa annehmen, während für Keton I, da ja beide nicht identisch sind, nur Formel Ia übrig bleibt.

Hiernach scheint es, dass — wie auch Graebe und Eichen-grün annahmen — die Pyrogallol-Condensationen stets in der Weise

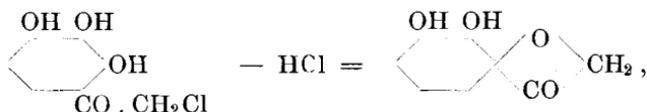
vor sich gehen, dass die drei OH-Gruppen die Stellungen 2, 3, 4 (CO in 1) einnehmen; damit wird auch für das Trioxybenzophenon die Formel



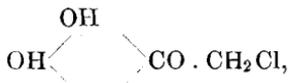
wahrscheinlich.

Zu demselben Schluss gelangte Nencki<sup>1)</sup>, welcher beobachtete, dass die Pyrogallolcarbonsäure (1:2:3:4) mit Schwefelsäure und einer Spur Salpetersäure eine Violetfärbung giebt, während Gallussäure eine Rothfärbung liefert. Die vom Pyrogallol abgeleiteten Ketone zeigen die erstere Reaction.

Andrerseits giebt das Monochlorgallacetophenon leicht ein inneres Anhydrid:



während dies beim entsprechenden Brenzcatechinderivat,



nicht der Fall ist.

### III. Tetraoxybenzophenon, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3 \cdot \text{OH}$ .

Man erhält dies Keton durch etwa einstündiges Erhitzen von 1 Theil Protocatechusäure, 1 Theil Resorcin und 3 Theilen Chlorzink auf 140°. Man reinigt es in der oben angegebenen Weise und krystallisirt es aus verdünntem Alkohol. Ausbeute ca. 40 pCt.

Es bildet braugelbe Kryställchen, die 2 Moleküle Wasser enthalten. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, weniger in Wasser, sehr wenig in Benzol, unlöslich in Ligroin. Die wässrige Lösung fluorescirt schön grün, ähnlich der des Fluoresceins. Der Körper verliert sein Krystallwasser zwischen 115 und 120°, und schmilzt bei 199°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  12.76.

Gef. » » 12.61.

Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5$ .

Procente: C 63.42, H 4.07.

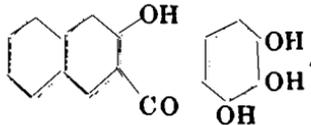
Gef. » » 63.09, » 4.57.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2739.

Das Molekulargewicht wurde (nach Raoult) zu 238 gefunden, während die Theorie 242 erfordert.

Die Condensation von Resorcylsäure mit Brenzcatechin, die denselben Körper liefern sollte, ist nicht geglückt.

#### IV. Tetraoxy-phenylnaphtylketon,



Man erhitzt 1 Theil  $\beta$ -Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°), 3 Theile Pyrogallol und 3 Theile Chlorzink auf 145°, bis die geschmolzene Masse fest wird. Während der Reaction bemerkt man eine reichliche Kohlensäure-Entwicklung und den charakteristischen Geruch des  $\beta$ -Naphthols. Man wäscht zunächst mit kaltem, dann wiederholt mit heissem Wasser, um das gebildete Naphtol grösstentheils zu entfernen, und schafft schliesslich unveränderte Oxynaphtoësäure mit conc. Natrium-Acetatlösung fort. Das Keton wird aus verdünntem Alkohol oder Aceton unter Zusatz von Thierkohle umkrystallirirt. Es bildet so kleine gelbe Krystalle vom Schmp. 287—289°, die unlöslich sind in Ligroïn, Benzol und Aether, leicht löslich in Aceton, weniger in Alkohol. Es löst sich in Eisessig, scheidet sich jedoch nach kurzer Zeit in feinen Nadeln wieder ab. Die Annahme, es hätte sich hierbei Oxyxanthon oder sein Acetylderivat gebildet, bestätigte sich nicht.

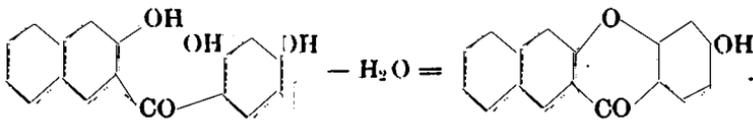
Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{13}O_5$ .

Procente: C 68.92, H 4.05.

Gef. » » 69.05, » 3.98.

#### V. $\beta$ -Oxynaphtoësäure und Resorcïn.

Wird im vorigen Beispiel Pyrogallol durch Resorcïn ersetzt, und sonst ebenso verfahren, so erhält man einen Körper, der sehr wenig löslich ist in heissem Wasser, Aether, Aceton, Benzol und Ligroïn, besser in heissem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in heissem Phenol, wenig in kaltem. Aus Phenol krystallisirt und von diesem durch mehrmaliges Waschen mit verdünntem Alkohol getrennt, schmilzt der Körper oberhalb 360°. Die Analyse stimmt nicht auf das Keton, sondern auf ein Gemisch desselben mit dem durch Wasserabspaltung daraus gebildeten Oxyxanthon:



Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{12}O_4$  (Trioxy-phenylnaphtylketon).

Procente: C 72.86, H 4.20.

Ber. für  $C_{17}H_{10}O_3$  (Oxyxanthon).

Procente: C 77.86, H 3.86.

Gef. » » I. 75.65, » I. 3.94.

» » II. 75.77, » II. 3.95.

Ein Versuch,  $\beta$ -Oxynaphtoësäure mit Brenzcatechin zu condensiren, verlief resultatlos, wie die meisten Condensationen mit diesem Phenol.

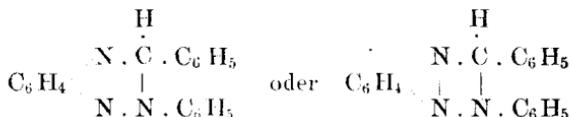
Alle in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen, mit Ausnahme von V, sind gelbe Beizfarbstoffe.

Bei Ausführung dieser Arbeit (1894) war uns das Höchster D. R. P. 72446 noch unbekannt, welches gleichfalls die Ketone I und III beschreibt. Der dort für das Keton I angegebene Schmp.  $145^0$  ist der Punkt, bei welchem der Körper (s. o.) sein Krystallwasser verliert; er wird jedoch wieder fest und schmilzt dann bei  $192-193^0$ . Für das Keton III giebt das Patent den Schmp.  $202^0$  an, wir fanden ihn bei  $199^0$ .

Mülhausen i/E. Chemieschule.

464. E. Noeltig und F. Wegelin: Ueber einige Triazin-Derivate des Chrysoïdins und des *o*-Amidoazotoluols. (Eingeg. am 3. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

Wie Goldschmidt und Rosell<sup>1)</sup> gefunden haben, reagirt Benzaldehyd mit *o*-Amidoazoverbindungen in der Weise, dass ausser der Condensation noch eine Umlagerung eintritt, sodass Körper von der Formel



entstehen.

Es erschien nun von Interesse, diese Reaction auf zweifach amidirte Azokörper anzuwenden, da die dann nicht reagirende Amido-gruppe weiter diazotirbar bleiben musste, und die Körper zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden konnten.

Die Versuche wurden in Gemeinschaft mit Dr. W. Herzberg begonnen und mit F. Wegelin zu Ende geführt. Sämmtliche Analysen sind von dem Letzteren ausgeführt worden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 487.