

gelblich. Sollte jedoch noch ein grünlicher oder bläulicher Schimmer, von Spuren anfänglich gebildeten Berlinerblau's herrührend, nicht vergehen, so macht man mit reiner Natronlauge alkalisch, erwärmt einige Minuten zur Zerlegung des Berlinerblau's, giebt wieder etwas Persulfatlösung hinzu, säuert von Neuem schwach an und erwärmt noch einige Zeit. Wenn die Lösung klar geworden ist, fügt man ca. 15 cem concentrirte Salzsäure hinzu, erhitzt bis kein Chlorgeruch mehr wahrzunehmen ist, und fällt das Eisen durch Ammoniak aus. Das geglühte Eisenoxyd ist durch Lösen in Salzsäure auf einen Gehalt an Kieselsäure zu prüfen und Letztere event. zu bestimmen und in Abzug zu bringen.

In dem Eisenoxyd konnte Mangan nicht nachgewiesen werden: die Auflösung des vorher erhaltenen Mn_3O_4 in Salzsäure gab mit Rhodankalium nur eine ganz schwache Rothfärbung, ein Zeichen, dass Eisen nur in sehr geringen Spuren dem Mangan beigemischt war. Wie die unten aufgeführten Analysen zeigen, gelingt es also, Mangan und Eisen nach der oben angegebenen Methode, die nicht die geringsten Schwierigkeiten bietet, scharf von einander zu trennen, ohne dass eine Wiederholung der Operation wie bei den früheren Methoden nöthig wäre.

I. 0.4960 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ + 0.5063 g $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. — 1.0023 g Sbst.: 0.0967 g Mn_3O_4 = 0.0900 MnO = 8.98 pCt. MnO (ber. 8.98 pCt.) und 0.0846 g Fe_2O_3 = 8.44 pCt. Fe_2O_3 (ber. 8.37 pCt.).

II. 0.5934 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ + 0.2975 g $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. — 0.8909 g Sbst.: 0.1160 g Mn_3O_4 = 0.1079 g MnO = 12.09 pCt. MnO (ber. 12.12 pCt.) und 0.0494 g Fe_2O_3 = 5.55 pCt. Fe_2O_3 (ber. 5.53 pCt.).

III. 0.2706 g $Mn(NH_4)_2 \cdot SO_4 \cdot 6H_2O$ + 0.6340 g $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. — 0.9046 g Sbst.: 0.0524 g Mn_3O_4 = 0.0487 g MnO = 5.39 pCt. MnO (ber. 5.43 pCt.) und 0.1054 g Fe_2O_3 = 11.65 pCt. Fe_2O_3 (ber. 11.61 pCt.).

Hrn. Dr. C. Hassel, welcher mich bei der Ausarbeitung dieser Methode mit grossem Geschick unterstützte, spreche ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

Heidelberg, Laboratorium von Prof. Dittrich.

403. A. Bistrzycki und C. Herbst: Ueber das Chromogen der Oxytriphenylmethanfarbstoffe, das Diphenyl-chinomethan.

(Eingegangen am 26. Juni 1903.)

Im vorigen Jahre haben wir bereits mitgetheilt¹⁾, dass wir mit Versuchen beschäftigt seien, dem von uns aufgefundenen²⁾ *p*-Oxytriphenylcarbinol, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$, intramolekular Wasser zu entziehen, um zu dem chinoiden Körper von der Formel $(C_6H_5)_2C:$

¹⁾ Diese Berichte 35, 3140 [1902]. ²⁾ Diese Berichte 34, 3073 [1901].

$C_6H_4:O$ zu gelangen, der als das Chromogen der Aurinfarbstoffe zu betrachten wäre. Eine directe Wasserabspaltung in dem gewünschten Sinne herbeizuführen, gelang nicht. Es entstand vielmehr dabei ein Aether, $HO.C_6H_4.(C_6H_5)_2C.O.C(C_6H_5)_2.C_6H_4.OH^1)$. Ebenso wenig führte der Versuch zum Ziele, in dem Oxycarbinol das alkoholische Hydroxyl zunächst (vermittelt Salzsäuregas) durch Chlor zu ersetzen und aus dem zu erwartenden *p*-Oxytriphenylchlormethan, $(C_6H_5)_2CCl.C_6H_4.OH$, die Elemente des Chlorwasserstoffes abzuspalten. Die letzteren beiden Reactionen haben uns lange beschäftigt. Wir gewannen dabei den Eindruck, dass sie zwar vor sich gehen, der Chlorwasserstoff jedoch Nebenreactionen bewirke. Um diese auszuschliessen, lag der Versuch nahe, statt vom *p*-Oxykörper vom *p*-Methoxytriphenylcarbinol auszugehen, dieses in das entsprechende Chlorid, $(C_6H_5)_2CCl.C_6H_4.OCH_3$, überzuführen und aus Letzterem durch Erhitzen Methylchlorid abzuspalten. Wir hatten dieses Verfahren schon früher in's Auge gefasst; doch stand ihm damals die Schwierigkeit entgegen, grössere Mengen von *p*-Methoxytriphenylcarbinol zu beschaffen, das wir beim Erhitzen des *p*-Methoxytriphenylcarbinmethyläthers²⁾, $(C_6H_5)_2C(OCH_3).C_6H_4.OCH_3$, mit Essigsäureanhydrid erhalten hatten. Dieser Dimethyläther aber lässt sich in krystallisirtem Zustande so schwer gewinnen, dass die Darstellung des Monomethyläthers sich dadurch zu einer recht mühsamen gestaltete.

Wir haben inzwischen gefunden, dass es für die Bereitung des Monomethyläthers nicht nöthig ist, von dem krystallisirten Dimethyläther auszugehen. Es genügt, den vermittelt Methyljodid und Aetzkali aus dem Oxycarbinol erhaltenen, rohen, syrupförmigen Dimethyläther zu verwenden, um — unter Innehaltung der schon angegebenen Bedingungen³⁾ — zu ganz reinem *p*-Methoxytriphenylcarbinol zu gelangen und zwar in einer Ausbeute von etwa 57 pCt. der theoretischen, bezogen auf das Oxycarbinol.

Um diesen Monomethyläther mit aller Sicherheit als solchen zu charakterisiren, haben wir mit ihm eine Methoxylbestimmung⁴⁾ ausgeführt.

0.2346 g Sbst.: 0.1933 g AgJ.

$C_{20}H_{18}O_2$. Ber. OCH_3 10.68. Gef. OCH_3 10.87.

¹⁾ Diese Berichte 34, 3075 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 35, 3137 [1902]

³⁾ Diese Berichte 35, 3134 [1902].

⁴⁾ Unsere Angabe (diese Berichte 35, 3140 [1902]), dass uns gewisse Aethoxyl- und Methoxyl-Bestimmungen unbefriedigende Resultate geliefert hätten, bezog sich auf Dialkyläther des *p*-Oxytriphenylcarbinols.

Gleichzeitig mit uns haben die HH. v. Baeyer und Villiger¹⁾ diesen Monomethyläther, den sie Diphenyl-*p*-anisylcarbinol nennen, nach der Methode von Tissier und Grignard²⁾ dargestellt, die, wie wir uns nachträglich überzeugt haben, den Körper überraschend leicht und in beliebigen Mengen liefert.

p-Methoxytriphenylchlormethan, $(C_6H_5)_2CCl.C_6H_4.OCH_3$.

Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des *p*-Methoxytriphenylcarbinols scheidet sich bald und fast quantitativ das *p*-Methoxytriphenylchlormethan krystallinisch und schwach gelb gefärbt aus. Wird das Rohproduct in heissem Aether, in dem es schwer löslich ist, gelöst, so krystallisirt es bei theilweisem Verdunsten des Lösungsmittels in Form weisser, blättriger Krystalle, die bei 122–123° schmelzen und in Benzol, Chloroform und Aceton leicht löslich, in heissem Ligroïn schwer löslich sind.

0.1859 g Sbst.: 0.5317 g CO₂, 0.0960 g H₂O. — 0.2025 g Sbst.: 0.0940 g AgCl.

C₂₀H₁₇OCl. Ber. C 77.79, H 5.51, Cl 11.50.
Gef. » 77.83, » 5.73, » 11.48.

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, geht der Aether mit bräunlich-rother Farbe in Lösung.

7.7-Diphenyl-chinomethan, $(C_6H_5)_2C:$ :O.

Erhitzt man reines *p*-Methoxytriphenylchlormethan im Schwefelsäurebade auf 180–200° (Badtemperatur), so entweichen Ströme von Methylchlorid³⁾. Die Reaction ist bei Anwendung von 5 g des Chlorproductes in etwa einer Stunde beendet. Der Rückstand krystallisirt aus heissem Benzol bei Zusatz von wenig Ligroïn in bräunlich gelben, schön ausgebildeten, zu Büscheln vereinigten Täfelchen⁴⁾ vom Schmp. 167–168°. Sie lösen sich in Eisessig, Chloroform, Aceton, Benzol leicht schon in der Kälte, während sie in heissem Aether und Ligroïn sehr wenig löslich sind.

¹⁾ Diese Berichte 35, 3027 [1902]. Beim Diphenyl-*p*-anisylcarbinol war ursprünglich ein niedrigerer Schmelzpunkt als der von uns angegebene gefunden worden. Nach dem Umkrystallisiren des Präparates hat sich indessen der gleiche Schmelzpunkt (84°) ergeben, wie Hr. Geheimrath von Baeyer uns mitzuthellen die Güte hatte.

²⁾ Compt. rend. 132, 1182 [1901].

³⁾ Vergl. auch v. Baeyer und Villiger, diese Berichte 35, 3031 [1902].

⁴⁾ Die Mutterlaugen enthalten meist Oxytriphenylcarbinol in wechselnder Menge.

0.1856 g Sbst.: 0.6020 g CO₂, 0.0920 g H₂O. — 0.1902 g Sbst.: 0.6165 g CO₂, 0.0970 g H₂O.

C₁₃H₁₄O. Ber. C 88.37, H 5.42.
Gef. » 88.46, 88.40, » 5.50, 5.66.

Die Zusammensetzung des Productes entspricht also dem gesuchten chinoiden Körper. Für die Bestimmung der Molekulargrösse desselben nach dem Beckmann'schen Siedeverfahren sind wir Hrn. Dr. Dziewoński, Assistenten am hiesigen II. chem. Laboratorium, zu verbindlichstem Danke verpflichtet.

Lösungsmittel: Chloroform. K = 36.6. M ber. = 253.

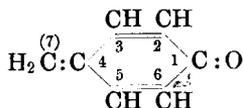
Lösungsmittel	Substanz	pCt.-Gehalt	δ	M
36.2820 g	0.4262 g	1.17	0.145 ⁰	297
36.2820 »	0.7453 »	2.05	0.275 ⁰	273
34.2700 »	0.4504 »	1.31	0.165 ⁰	292
34.2700 »	0.7962 »	2.32	0.320 ⁰	266

Wurde Benzol als Lösungsmittel verwendet, so wurden höhere Werthe für M erhalten (316 im Mittel).

Wir haben auch versucht, das abgespaltene Methylchlorid wenigstens annähernd quantitativ zu bestimmen, indem wir die Zersetzung des Chlorproductes in einem geschlossenen Kölbchen vornahmen und das entwickelte Gas über analytischer Kalilauge auffingen, nachdem die Luft aus dem Apparate durch trocknes Kohlendioxyd verdrängt war. Wir erhielten 12.4 pCt. Methylchloridgas statt der berechneten 16.4 pCt. Dass letzterer Betrag erreicht werden würde, war nicht zu erwarten, weil das Methylchlorid in Wasser reichlich und in starker Kalilauge jedenfalls nicht unbeträchtlich löslich ist. Das aufgefangene Gas erwies sich als brennbar mit grün gesäumter Flamme.

Diese Bestimmungen und die Entstehungsweise der Verbindung lassen, wie wir glauben, keinen Zweifel darüber übrig, dass ihr wirklich die Constitutionsformel (C₆H₅)₂C:C₆H₄:O zukommt. Ihr gleich näher zu beschreibendes Verhalten steht mit dieser Annahme im besten Einklang.

Chinoide Verbindungen solcher Art sind bisweilen¹⁾ als Methylenchinone bezeichnet worden. Allein diese Benennung ist weder einwandfrei gebildet, noch für die Ableitung von Namen der Derivate besonders geeignet. Wir schlagen vor, die hypothetische Verbindung²⁾ von der Formel



¹⁾ Vergl. z. B. Zincke, Ann. d. Chem. 320, 149 [1902].

²⁾ Wir sind übrigens mit Versuchen beschäftigt, dieselbe darzustellen.

als Chinomethan (genauer Benzochinomethan) zu bezeichnen, und nennen dementsprechend den obigen chinoïden Körper 7.7-Diphenylchinomethan.

Von einem derartig constituirten Körper waren verschiedene Additionsreactionen zu erwarten, die wir auch thatsächlich beobachtet haben.

Kocht man Diphenylchinomethan (1 g) in Eisessiglösung mit geraspelttem Zink (2 g) bis zu der bald eintretenden Entfärbung der Lösung, filtrirt und fügt Wasser hinzu, so scheidet sich ein weisslicher Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure völlig reines *p*-Oxytriphenylmethan¹⁾, $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.OH$, vorstellt. Ausbeute fast quantitativ.

0.1870 g Sbst.: 0.6025 g CO₂, 0.1080 g H₂O.

C₁₉H₁₆O. Ber. C 87.69, H 6.15.

Gef. » 87.88, » 6.41.

Ebenso glatt wie Wasserstoff werden die Elemente des Wassers addirt, nämlich schon bei etwa 1/4-stündigem Kochen des Chinonderivates mit ungefähr 70-procentiger Essigsäure. Setzt man dann zu der klaren Lösung Wasser bis zur eintretenden Trübung, so krystallisirt alsbald reines *p*-Oxytriphenylcarbinol aus.

0.1892 g Sbst.: 0.5730 g CO₂, 0.1000 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₂. Ber. C 82.60, H 5.79.

Gef. » 82.60, » 5.87.

Noch schneller geht die Addition von Wasser vor sich, wenn man den chinoïden Körper in Alkohol löst, die äquimolekulare Menge normaler Kalilauge zusetzt und aufkocht. Auf Zusatz von stark verdünnter Essigsäure fiel wieder das Oxycarbinol aus, das aus Benzol-Ligroïn umkrystallisirt und verbrannt wurde.

0.1580 g Sbst.: 0.4790 g CO₂, 0.0845 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₂. Ber. C 82.60, H 5.79.

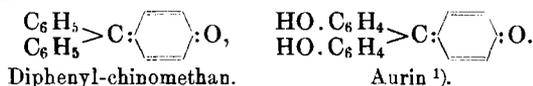
Gef. » 82.68, » 5.94.

Selbst beim Schütteln des chinoïden Körpers mit einer 33-procentigen, wässrigen Lösung von Methylamin in der Kälte löst er sich ziemlich bald, indem wieder Oxytriphenylcarbinol entsteht, das sich beim Uebersättigen der alkalischen Lösung mit Essigsäure abscheidet.

Bei der Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf die ätherische Lösung des Chinomethankörpers wurde die Bildung von Oxytriphenylchlormethan erwartet; doch gelang es nicht, dasselbe in krystallisirtem Zustande zu isoliren.

¹⁾ Bistrzycki und Herbst, diese Berichte 35, 3137 [1902].

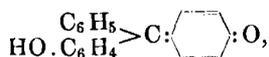
Das Hauptinteresse des Diphenyl-chinomethans dürfte in seinen Beziehungen zum Aurin liegen, als dessen Chromogen es zu betrachten ist:



Die Aurin-(Rosolsäure-)Gruppe weist in mehrfacher Hinsicht merkwürdige Verhältnisse auf, die das eingehendere Studium des Chromogens wünschenswerth erscheinen lassen²⁾. Nach der bewährten Farbstofftheorie von Otto N. Witt³⁾ war zu erwarten, dass das Chromogen zwar gefärbt, jedoch Textilfasern nicht anzufärben im Stande sein würde, weil in ihm keine salzbildende Gruppe vorhanden ist.

Der Versuch hat diese Voraussetzung auf's Beste bestätigt. Die ziemlich intensiv gelb gefärbte, wässrig-alkoholische Lösung von Diphenyl-chinomethan färbt Seide oder Wolle nicht an. Ergänzend bemerken wir, dass auch das reine *p*-Oxytriphenylcarbinol in wässrig-alkoholischer Lösung die genannten Fasern ungefärbt lässt.

Um so merkwürdiger erscheint das Verhalten des *p*₂-Dioxytriphenylcarbinols (Benzaurins), das — trotzdem es keine chromophore Gruppe enthält — nach Doebner⁴⁾ ziegelroth gefärbt ist und in alkoholischer Lösung Seide schwach goldgelb anfärbt. Seine anfängliche⁵⁾ Auffassung des Benzaurins als *p*-Oxydiphenylchinomethan,



hat Doebner später ausdrücklich als unzutreffend erklärt⁶⁾ und ihm die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ zuertheilt. Da Letztere mit dem Farbstoffcharakter der Substanz im Sinne der Witt'schen Theorie im Widerspruch steht, erscheint es erwünscht, das Studium des Benzaurins wieder aufzunehmen, um ganz sicher festzustellen, ob es wirklich als Dioxytriphenylcarbinol zu betrachten ist. Ueberdies fordern die von Herzig und Wengraf⁷⁾ bei der Acetylierung des Benzaurins erhaltenen Resultate zu einer weiteren Untersuchung desselben auf.

¹⁾ Nach Caro und Graebe, diese Berichte 11, 1119 [1878].

²⁾ Z. B. ist das Aurin nach Dale und Schorlemmer (Ann. d. Chem. 196, 84 [1879]) eine scharf ausgesprochene Base und verbindet sich mit Säuren zu sehr beständigen Salzen. Es liefert ferner nach Herzig (Monatsh. f. Chem. 17, 193 [1896]) zwei isomere Triacetylderivate, deren Natur noch fraglich ist.

³⁾ Diese Berichte 9, 522 [1876]; vergl. O. N. Witt, Chemische Technologie der Gespinnstfasern, S. 360.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 217, 228 [1883]. ⁵⁾ Diese Berichte 12, 1467 [1879].

⁶⁾ Ann. d. Chem. 217, 229 [1883]; 257, 70, Anm. [1890].

⁷⁾ Monatsh. f. Chem. 22, 606 [1901].

Ueber das Diphenyl-chinomethan, insbesondere seine Acetylierung behalten wir uns weitere Mittheilungen vor. Zum Schlusse sei bemerkt, dass der Eine von uns (B.) gemeinsam mit Hrn. Zurbriggen auch ein im Chinonkern methylieres Diphenyl-chinomethan bereits dargestellt hat und zwar durch directe Wasserabspaltung aus *o*-Kresyl-diphenylcarbinol, $(C_6H_5)_2C(OH).C_6H_3 < \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix}$. Auch hierüber wird später berichtet werden.

Freiburg (Schweiz), I. chem. Laboratorium der Universität.

404. D. Vorländer: Anlagerung von Malonester an $\alpha\beta$ -ungesättigte Ketone und Säureester.

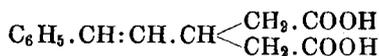
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 30. Juni 1903.)

Vor längerer Zeit habe ich aus Cinnamylidenaceton und Malonester verschiedene Hydroresorcinderivate dargestellt und dem Cinnamethylhydroresorcin¹⁾ unter der Voraussetzung, dass der Malonester an die $\alpha\beta$ -Doppelbindung des Ketons tritt, die folgende Formel gegeben:



Bei neueren Untersuchungen, welche ich gemeinsam mit den HHrn. P. Groebel²⁾ und H. Staudinger²⁾ ausführte, wurde gefunden, dass jene Auffassung zutreffend ist. Cinnamethylhydroresorcin geht bei der Oxydation mit Chlorkalk in Cinnamethylglutarsäure über:



(Schmp. 135°; Dimethylester Schmp. 70°; Anhydrid Schmp. 138°; Anilsäure Schmp. gegen 142°). Die Glutar-säure wird bei der Oxydation mit Permanganat in Tricarballoxy-säure und Benzoësäure gespalten, womit die Constitution des Cinnamethylhydroresorcins bewiesen ist.

Nicht nur bei der Bildung von Hydroresorcinderivaten, sondern auch bei der Addition ohne Ringschliessung erfolgt die Addition des Malonesters an der $\alpha\beta$ -Stelle der ungesättigten Verbindung: Aus Cinnamethylacrylsäureester und Malonester entsteht die gleiche Cin-

¹⁾ Ann. d. Chem. 294, 298 und 312 [1897].

²⁾ Dissertationen, Halle, 1902 und 1903.