

sigen Luft fortdauernd von dem Ozongas angegriffen und oxydirt werden, sowohl während der Entladung, als in deren Pausen, dass aber in den Pausen nur Kohlenoxyd gebildet wird, das in diesen Temperaturen immer noch eine merkliche Dampfspannung hat. Während der Entladung aber wird aus dem Kohlenoxyd oder den sonstigen organischen Substanzen sogleich Kohlensäure gebildet, und diese wird sofort fest niedergeschlagen und damit, ohne eine merkliche Dampfspannung zu besitzen, aus den Leuchtprocessen eliminirt.

Spontane Explosionen des Ozons, wie die von Hrn. Ladenburg beschriebene, sind bei meinen Versuchen nicht eingetreten. Vermuthlich war dies dadurch bedingt, dass ich das flüssige Ozon bei Aufhebung der äusseren Abkühlung aus dem Entladungsrohr nach dem leeren Recipienten der Quecksilberpumpe verdunsten liess. Die Verdampfung fand dann unter geringem Druck und mit grosser Geschwindigkeit statt. Beides bedingte wohl, dass die Temperatur unter der Explosionstemperatur blieb.

Lässt man, nachdem das Ozongas in den Pumpenrecipienten (eine grosse Glaskugel) eingedrungen, in dem Letzteren das Quecksilber bis oben ansteigen und dann wieder fallen, so zeigt sich die Wandung der Kugel mit einer Quecksilberhaut überzogen, als wenn sie mit einem Amalgam belegt wäre, — in Folge der schon von Hrn. Ladenburg erwähnten Wirkung, welche Ozon auf die Oberflächenspannung ausübt. Auch der flüssig bleibende Theil des Quecksilbers macht nach der Einwirkung des Ozons bei Bewegungen einen schlammigen Eindruck.

Da in den hier mit Anwendung der Quecksilberpumpe ausgeführten Versuchen von relativ hohen Anfangsdrucken des Sauerstoffs (50 bis 100 mm) ausgegangen wurde, so würde man z. B. für Vorlesungsdemonstrationen wohl auch mit einer Wasserstrahlpumpe auskommen.

Berlin, Physikalisches Laboratorium der Sternwarte.

522. Hans von Liebig: Condensation von Benzil mit Resorcin.

[II. Vorläufige Mittheilung aus dem Laborat. für angew. Chemie, München¹).]
(Eingegangen am 14. August 1903.)

Molekulare Mengen Resorcin und Benzil (1 : 1) liefern, längere Zeit auf Temperaturen zwischen 150° und 230° erhitzt, eine Schmelze, welche fünf neu gebildete Körper enthält. Eine Verschiebung der angewandten Mengen verursacht keine Veränderung der Ausbeutever-

¹) I. Mittheilung diese Berichte 32, 2333 [1899]. Die Angaben dieser Mittheilung sind nach der vorliegenden richtig zu stellen.

hältnisse; das überschüssige Resorcin, bezw. Benzil wird unverändert zurückgewonnen. Die Gegenwart eines Condensationsmittels ist nicht nothwendig; als förderlich hat sich der Zusatz von wasserfreiem Natriumsulfat erwiesen. Chlorzink wirkt ungünstig, weil es die Ausbeute an den schwer zu entfernenden Körpern IV und V vermehrt.

Körper I: Ausbeute 80–90 pCt.

Dioxytriphenylmethancarbonsäurelacton, $C_{20}H_{14}O_3$.

Schmp. 168° . Aus Alkohol in der Kälte grosse, leicht messbare, dem monoklinen System angehörige Krystalle. Die Analysen entsprechen besser der Formel $C_{40}H_{30}O_6$.

Ber. C 79.21, H 4.95.

Gef. » 79.06, 79.07, » 4.88, 4.75.

Monoacetylverbindung (Essigsäureanhydrid und Natriumacetat), Schmp. 120° . Aus Alkohol rhombische, treppenförmig übereinander geschichtete Blättchen. In wässrigem Alkali nicht löslich. Durch alkoholisches Alkali verseift.

$C_{42}H_{32}O_7$. Ber. C 77.77, H 4.92.

Gef. » 77.46, 77.61, » 4.81, 5.08.

Diacetylverbindung (Acetylchlorid), Schmp. 161° . Blättchen aus Alkohol. Im wässrigen Alkali nicht löslich; durch alkoholisches Alkali verseift.

$C_{44}H_{34}O_8$. Ber. C 76.52, H 4.92.

Gef. » 76.71, 76.70, » 4.82, 5.00.

Dibenzoylverbindung (Benzoylchlorid), Schmp. 208° . Aus Ligroïn nadlige, grobe Krystalldrüsen; aus Benzol glänzende Kryställchen, unter dem Mikroskop Octaëder mit beiderseits parallel zur Basis abgeschnittenen Spitzen. Verhalten gegen Alkalien wie oben.

$C_{54}H_{38}O_8$. Ber. C 79.60, H 4.66.

Gef. » 79.76, 79.41, » 4.55, 4.67.

Das Lacton löst sich in Ammoniak auch beim Kochen nur sehr schwer und langsam; etwas schneller in kochender Sodalösung. Kali- und Natron-Lauge spalten den Lactonring in der Kälte. Die freie Säure krystallisirt aus Aether mit Krystalläther in manchmal centimeterdicken Prismen oder in kleinen, rhomboëdrischen Krystallen, aus Alkohol mit Krystallalkohol in rhomboëdrischen Krystallen, aus Wasser (wenig löslich) mit Krystallwasser in Nadeln.

$C_{40}H_{34}O_8 + 2 H_2O$. Ber. C 70.79, H 5.60.

Gef. » 71.28, 71.54, » 5.32, 5.46.

Die freie Säure wandelt sich langsam in der Kälte, rasch auf dem Wasserbade wieder in das Lacton zurück. Da über die Alkalisalze triphenylirter, tertiärer Säuren und Lactone nur wenig und wider-

sprechende Angaben existiren, wurden Darstellungsweise und Zusammensetzung der Salze der vorliegenden Säure näher untersucht.

Dinatriumsalz aus Wasser. Nadeln, rechteckige Blättchen oder sechsseitige Prismen.



Ber. C 63.32, H 5.27, Na 6.06, 4 H₂O 9.49.

Gef. » 63.25, 63.09, » 5.02, 5.14, » 5.67, 6.09, » 9.31.

Nimmt im Gegensatz zu den anderen Salzen merkwürdiger Weise keinen Alkohol auf.

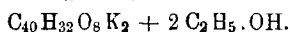
Dikaliumsalz aus Wasser; feine, ziemlich lange Nadeln.



Ber. C 60.75, H 5.06, K 9.87, 2 H₂O 9.11.

Gef. » 60.25, 60.18, » 5.39, 4.98, » 10.42, » 9.10.

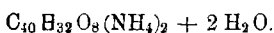
Dikaliumsalz aus Alkohol. Gut ausgebildete Krystalle; rechteckige Grundplatte mit beiderseits aufgesetzten, vierseitigen, meist dachförmigen Pyramiden.



Ber. C 65.18, H 5.43, K 9.62.

Gef. » 65.15, 65.10, » 5.11, 5.39, » 9.56, 9.69.

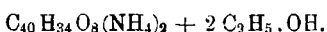
Ammoniumsalz aus Wasser. Nadeln.



Ber. C 67.41, H 6.18, N 3.93.

Gef. » 67.14, 67.66, » 6.03, 5.98, » 4.14, 4.17.

Ammoniumsalz aus Alkohol. Prismatische Krystalle.



Ber. C 68.75, H 6.76, N 3.64.

Gef. » 68.95, 69.33, » 6.62, 7.03, » 3.96, 4.07.

Die Di-Salze mit Krystallwasser, in denen die beiden Carboxylwasserstoffatome durch Metall vertreten sind, sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, die Salze mit Krystallalkohol in Wasser leicht, in Spirit ziemlich leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich. Sie reagiren neutral. Ihre wässrigen Lösungen spalten auf dem Wasserbade freies Alkali ab; das Lacton wird zurückgebildet. Kohlensäure wirkt in der Kälte sehr langsam ein; man kann die Dikalium- und Dinatrium-Salze durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösungen der Hexa-Salze darstellen. Das Ammoniumsalz aus Alkohol schmilzt ungefähr bei 130°, das aus Wasser scharf bei 168°; dabei wird das Ammoniak abgespalten unter Rückbildung des Lactons. Mit Halogenalkyl reagiren die Salze nicht; mit Säurechloriden unter Rückbildung des Lactons und Esterificirung der beiden freien Phenolhydroxyle.

Hexanatriumsalz aus Wasser. Büschel langer, sehr feiner Nadeln.

$C_{40}H_{28}O_8Na_6 + 9 H_2O$ (?). Ber. Na_6 12.56, Na_4 8.37.
Gef. » 12.48, » 8.53, 8.42¹⁾.

Hexakaliumsalz aus Wasser. Nadelbüschel.

Die Hexa-Salze aus Wasser sind sehr hygroskopisch, kohlen- säure- und sauerstoff-empfindlich. Sie lösen sich spielend leicht in Alkohol, um im nächsten Moment in die in Alkohol schwer löslichen, Krystallalkohol enthaltenden Krystallnadeln überzugehen.

Hexanatriumsalz aus Alkohol. Sehr feine Nadeln.

$C_{40}H_{28}O_8Na_6 + 2 C_2H_5.OH + 8 H_2O$.
Ber. C 52.27, H 5.54, Na_6 13.66, Na_4 9.10.
Gef. » 52.59, 52.28, » 5.72, 5.42, » 13.53, 13.36. » 8.86, 8.53.
 $2 C_2H_5.OH + 4 H_2O$. Ber. Na_6 16.23.
Gef. » 16.13, 16.74 (bei 130° getrocknet).

Hexakaliumsalz aus Alkohol. Wie das Natriumsalz.

$C_{40}H_{28}O_8Na_6 + 2 C_2H_5.OH + 8 H_2O$.
Ber. C 47.73, H 5.06, K_6 21.15, K_4 14.10.
Gef. » 47.56, 47.77, » 5.22, 4.85, » 21.16, 21.19, » 12.74, 13.25.

Die Hexa-Salze aus Alkohol zeichnen sich durch ihre auffallende Leichtigkeit und Neigung zum Stauben aus. Sie sind relativ beständig. Ihre Lösungen reagiren sehr stark alkalisch; die Titration des phenolischen Alkalis ergab zwar etwas zu niedrige Zahlen, beweist aber in genügender Weise das Vorhandensein zweier freier Phenolhydroxyle am Resorcinrest; eine ester- oder äther-artige Bindung des Resorcinrestes an den Benzilsäurerest ist damit ausgeschlossen.

Acetylchlorid reagirt mit sämmtlichen Salzen unter Bildung der Diacetylverbindungen des Lactons.

Die Hexa-Salze verlieren bei 130° merkwürdiger Weise nur den Alkohol und die Hälfte des Wassers; die andere Hälfte bleibt gebunden. Das bei 100—130° getrocknete Salz liefert mit Säuren nicht mehr das Ausgangsmaterial zurück, sondern einen unter 100° schmelzenden, bräunlich gefärbten, nicht krystallisirenden Körper, der in seinen Eigenschaften ganz von der Ausgangssäure abweicht. Erst beim Erhitzen auf etwa 200° geht derselbe theilweise wieder in das Lacton über. Derselbe Körper bildet sich, wenn man die alkalische Lösung des Lactons an der Luft stehen lässt.

Bei einer Temperatur von 200° spalten die Hexasalze selbst Diphenylmethan ab; das Resorcin geht dabei in Folge der Anwesenheit von Alkalicarbonat theilweise in resorcylsaures Alkali über.

Ebenso liefert das Lacton bei der trocknen Destillation und bei der Destillation über Zinkstaub oder Natronkalk Diphenylmethan, nicht, wie zu erwarten, Triphenylmethan.

¹⁾ Durch Titration mit Phenolphthaleïn als Indicator.

Dem entsprechend wird bei der Oxydation mit starken Oxydationsmitteln (Chromsäure oder Kaliumpermanganat) Benzophenon und Benzoësäure gebildet.

Bei der Oxydation des Lactons mit Bleisuperoxyd entsteht ein rother, aus Eisessig pulverförmig ausfallender, in Alkali schwer löslicher Körper, dessen Lösungen nicht fluoresciren.

Die Theorien über die fluorophoren Gruppen sind durch die Nebeneinanderstellung fluorescirender und damit verwandter, nicht fluorescirender Körper gewonnen worden. Dagegen ist der Versuch, einen nicht fluorescirenden Körper in einen fluorescirenden ohne Einführung eines neuen Substituenten zu verwandeln, meines Wissens noch nicht gemacht worden. Gerade bei dem Vergleich derartig nahe stehender Körper mussten sich aber aus der entstandenen Veränderung werthvolle Schlüsse auf die Natur der fluorophoren Gruppe in diesem Körper ziehen lassen. Das beschriebene Lacton schien ein geeignetes Ausgangsmaterial zu derartigen Versuchen zu sein, weil gleichzeitig mit ihm in der Schmelze zwei grün und ein blau fluorescirender Körper entstehen; ein Bestehen engerer Beziehungen zwischen diesen Körpern war zu vermuthen. In der That sind, wie sich nach der sehr mühsamen Isolirung dieser drei fluorescirenden Substanzen herausstellte, diese Beziehungen bei dem Körper III sicher nicht, bei Körper IV und V wahrscheinlich nicht vorhanden. Es gelang aber doch, das Lacton in fluorescirende Verbindungen überzuführen, und zwar auf zwei Wegen: durch Erhitzen mit Salzsäure im Einschlussrohr, wobei ein rother, in alkalischer Lösung grün fluorescirender Körper entsteht, und durch Einwirkung schmelzenden Kalis. Der letztere Weg ist der interessantere. Das Lacton bezw. die Säure wird nämlich in der nach der üblichen Methode vorgenommenen Kalischmelze selbst bei Temperaturen über 300° nicht verändert; erst wenn alles Wasser verschwunden ist und die trockne Destillation beginnt, tritt Zersetzung und Abspaltung von Diphenylmethan ein. Erhitzt man aber das Lacton für sich auf eine bestimmte Temperatur, und ebenso das Kali und giesst dann erst die beiden zusammen, so tritt bereits unter 300° Umwandlung des Lactons in vier neue Körper ein; in einen farblosen und in drei braun gefärbte Körper, von denen der eine identisch mit dem mittels Salzsäure gewonnenen, grün fluorescirenden Körper ist; der zweite Körper fluorescirt tief veilchenblau, der dritte, nur in sehr geringen Mengen entstehende Körper intensiv roth. Die für diese Körper ausgearbeitete neue Trennungsmethode hat sich interessanter Weise ohne weiteres auf die Condensationsproducte, die aus Resorcin allein beim Schmelzen mit Chlorzink entstehen, übertragen lassen; es konnten aus der Resorcinschmelze nicht nur der grün und der blau fluorescirende Resorcinäther von Barth

und Weidel, sondern auch der weisse Körper, den Barth und Weidel¹⁾ zwar vermutheten, aber nicht isoliren konnten, in für die Untersuchung genügender Menge gewonnen werden. Die Untersuchung dieser Körper ist noch im Gange.

Körper II. Ausbeute $\frac{1}{2}$ –2 pCt. Weisse Blättchen aus Alkohol. Schmp. 229°. In Alkohol schwer löslich, in Alkalien fast unlöslich. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen.

$C_{36}H_{26}O_4$ (?). Ber. C 83.51, H 4.76.
Gef. » 83.23, 83.26, » 4.73, 4.72.

Körper III. Ausbeute etwa $\frac{1}{2}$ pCt. Identisch mit Körper VI der nachstehenden Mittheilung.

$C_{20}H_{14}O_5$. Ber. C 71.85, H 4.19.
Gef. » 72.33, » 4.33.

Körper IV. Ausbeute etwa $\frac{1}{4}$ pCt. Braunes, amorphes Pulver. In Alkalien mit bräunlicher Farbe und tief dunkelgrüner Fluorescenz löslich. Wahrscheinlich identisch mit dem Resorcinäther $C_{12}H_{10}O_3$ von Barth und Weidel.

Körper V. Ausbeute unter $\frac{1}{4}$ pCt. Braunes, amorphes Pulver. In Alkalien mit bräunlicher Farbe und tief blauer Fluorescenz löslich. Wahrscheinlich identisch mit dem Resorcinäther $C_{24}H_{18}O_8$ von Barth und Weidel.

523. Hans v. Liebig und Hugo Hurt: Condensation von Benzil mit Resorcin.

[III. Vorläufige Mittheilung aus dem Laborat. für angew. Chemie in München.]
(Eingegangen am 14. August 1903.)

Molekulare Mengen Resorcin und Benzil (1:1) liefern, in Gegenwart von gepulvertem Kali oder besser Kaliumcarbonat auf die Temperatur 130–150° erhitzt, eine Schmelze, welche sechs neu gebildete Körper enthält. Die Reaction ist in etwa 20 Minuten beendet.

Körper I. Ausbeute ungefähr 70 pCt. Dunkelrothes Pulver, in Alkalien und in Alkohol mit rother Farbe und grüner Fluorescenz löslich. Weder die Wahl der verschiedensten Lösungsmittel, noch die Versuche, durch Esterificirung u. s. w. den Körper rein und aschefrei zu erhalten, führten zum Ziel. Einige Analysen deuten auf die Zusammensetzung $C_{40}H_{30}O_6$ hin.

Ber. C 79.21, H 4.95.
Gef. » 78.55, 78.25, 78.82, » 4.13, 4.66.

¹⁾ Diese Berichte 10, 1464 [1877].