

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].

Erhitzen auf 300° führt den Körper in eine alkaliunlösliche Substanz (Kohlensäureabspaltung) über, welche ebenfalls hartnäckig Asche festhält.

$C_{38}H_{28}O_4$. Ber. C 83.2, H 5.1.
Gef. » 82.74, 82.73, » 4.62, 4.61.

Eisessig und Zinkstaub reduciren diesen Körper zu einer farblosen, an der Luft braun werdenden Substanz.

$C_{38}H_{32}O_4$. Ber. C 82.6, H 5.79.
Gef. » 81.93, » 5.29.

Körper II. Ausbeute 15—20 pCt. Ziegelrothes Pulver oder mikroskopisch feine Nadeln. In den meisten Lösungsmitteln, selbst in kochendem Eisessig, sehr schwer löslich, etwas löslicher in allen Gemischen zweier Lösungsmittel (z. B. Methylalkohol und Chloroform) mit rother Farbe und grüner Fluorescenz. In kochendem Alkohol sehr wenig löslich; in kochendem Alkali unlöslich. Fügt man jedoch dem Alkohol einige Tropfen Kalilauge oder der Kalilauge einige Tropfen Alkohol hinzu, so löst sich der Körper spielend leicht schon in der Kälte mit prachtvoll blaustichig rother Farbe und intensiver grüner Fluorescenz.

$C_{40}H_{28}O_5$. Ber. C 81.63, H 4.76.
Gef. » 81.70, 81.51, » 5.00, 4.70.

Kaliumsalz. Dunkelrothe Krystalldrüsen.

$C_{40}H_{28}O_6K_2 + 2H_2O$. Ber. K 10.86. Gef. K 10.38.

Natriumsalz. Dunkelrothe Krystalldrüsen.

$C_{40}H_{28}O_6Na_2 + 2H_2O$. Ber. Na 6.79. Gef. Na 6.19, 6.50.

Beide Salze werden durch Kohlensäure rasch zerlegt.

Der Farbstoff bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze.

Schwefelsaures Salz. Gelbe, rhombische Blättchen. Sehr beständig. $C_{40}H_{28}O_5 \cdot H_2SO_4 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$.

Ber. C 67.32, H 4.62, S 4.49.
Gef. » 67.04, 67.01, » 4.22, 4.33, » 5.25, 4.40.

Salzsaures Salz. Gelbe Nadeln $C_{40}H_{28}O_5 \cdot HCl \cdot \frac{1}{2}H_2O$.

Ber. C 75.76, H 4.73, Cl 5.60.
Gef. » 75.46, 75.55, » 4.66, 4.44, » 6.30, 6.10.

Pikrinsaures Salz. Gelbe, rhombische Blättchen.

Ber. N 5.15. Gef. N 6.10, 5.90.

Die Säuresalze lösen sich in Alkali mit der Farbe des Alkalisalzes; auf Zusatz von Säuren fällt aus der Lösung die freie Base in der Anhydridform ($C_{40}H_{28}O_5$) aus.

Der Farbstoff löst sich zunächst in kaltem Acetylchlorid, alsbald fallen gelbe Nadeln aus, die sich in heissem Alkohol lösen. Beim Erkalten scheiden sich rhombische, in Form und Farbe herbstlichem

Buchenlaub ähnliche Blättchen ab. Der Körper ist sehr unbeständig und geht schon im Exsiccator allmählich wieder in das Ausgangsmaterial über. Wahrscheinlich liegt ein Anlagerungsproduct des Acetylchlorids vor.

$C_{40}H_{28}O_5, CH_3.COCl.$ Ber. C 75.61, H 4.65.
Gef. » 75.38, 76.26, » 4.72, 4.93.

Diacetylverbindung (Essigsäureanhydrid und Natriumacetat).
Bräunlich gefärbt, amorph.

$C_{44}H_{32}O_7.$ Ber. C 76.74, H 4.65.
Gef. » 76.44, 76.69, » 4.83, 4.64.

Diacetylverbindung des reducirten(?) Farbstoffes (Essigsäureanhydrid und Zinkstaub). Farblos, amorph. Durch kochendes Alkali nicht verändert.

$C_{44}H_{34}O_7.$ Ber. C 78.33, H 5.04.
Gef. » 78.10, 78.15, » 5.04, 5.35.

Kocht man den Farbstoff mit Essigsäureanhydrid, dem einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugesetzt sind, so werden die beiden Carboxylgruppen durch die Gruppe $CH_3.COO.$ ersetzt. Es ist dies um so auffallender, als der Farbstoff, mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade behandelt, keine Kohlensäure verliert. Farblose, an der Luft rasch bräunlich werdende Substanz.

$C_{42}H_{34}O_7.$ Ber. C 77.53, H 5.30.
Gef. » 77.51, » 5.21.

Durch Erhitzen auf 150—160° werden die beiden Acetylgruppen abgespalten. Das neue Triphenylcarbinolderivat krystallisirt aus Benzol in hexagonalen, rothen Blättchen. In alkoholischem Kali ist es mit geringer rother Färbung und schwacher grüner Fluorescenz löslich. Schmp. 278°.

$C_{38}H_{28}O_3.$ Ber. C 85.71, H 5.24.
Gef. » 85.38, » 5.04.

Dieselbe Substanz wird erhalten, wenn man den Farbstoff mit concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr einige Stunden auf 200—250° erhitzt.

Ber. C 85.71, H 5.24.
Gef. » 85.48, 85.48, » 4.88, 4.65.

Einleiten von Salzsäure in die kochende methylalkoholische Lösung des salzsauren Farbstoffsalzes führt ebenfalls Kohlensäureabspaltung herbei; es bildet sich aber eine um ein Atom Sauerstoff reichere und um zwei Atome Wasserstoff ärmere Verbindung. Braunes, krystallinisches Pulver.

$C_{38}H_{26}O_4.$ Ber. C 83.51, H 4.76.
Gef. » 83.69, 83.46, » 4.41, 4.70.

Merkwürdiger Weise bleiben beim Behandeln des Farbstoffes mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade die Carboxylgruppen haften¹⁾. Es entsteht eine Sulfosäure, die keine Aryldbindungen mehr enthält. Rothcs Pulver, in Wasser leicht mit rother Farbe ohne Fluorescenz löslich.

$C_{40}H_{30}O_8(SO_3H)_2$. Ber. C 60.00, H 4.00, S 8.00.
Gef. » 59.39, 60.03, » 4.03, 4.07, » 8.17.

Körper III. Ausbeute ungefähr 5 pCt.: Benzoesäure. Benzilsäure wird, wenn nicht zu wenig Resorcin vorhanden ist, nicht gefunden.

Körper IV. Ausbeute etwa 1 pCt. Identisch mit Körper I der II. Mittheilung.

Körper V. Ausbeute etwa $\frac{1}{2}$ pCt.: Resorcylnsäure.

Körper VI. Ausbeute unter $\frac{1}{2}$ pCt. Spiesige Nadeln aus verdünnter Salzsäure, rhombische Blättchen oder gut ausgebildete Prismen aus Alkohol, in durchfallendem Lichte rotbraun, in auffallendem blau. Schmelzpunkt über 330°. In seinen Eigenschaften in allen Einzelheiten dem Fluorescein entsprechend aber nicht identisch damit.

$C_{20}H_{14}O_5$. Ber. C 71.85, H 4.19.
Gef. » 72.39, 71.82, » 4.58, 4.78.

Mit Dimethylsulfat liefert der Körper ein aus Alkohol farblos krystallisirendes Methylirungsproduct. Zur Analyse genügte die vorhandene Menge nicht.

Die Bildungsreaction dieser Körper ist allgemeinerer Anwendung fähig; z. B. entsteht in der Benzil-Pyrogallol-Kaliumcarbonat-Schmelze ein braunrother, in der Benzil-*m*-Dimethylamidophenol-Schmelze ein rhodaminähnlicher Farbstoff. Das Benzil lässt sich durch Benzilsäure nicht ersetzen.

¹⁾ Vergl. A. Bistrzycki und C. Herbst, diese Berichte 34, 3073 [1901].