

die Tetraäthylverbindung, dann kommen die Tetramethyl- und die Diäthylhomo-Verbindung, hierauf das *symm.* Diäthylrhodamin, dann das Acetylderivat des Homorhodamins und endlich das Aporhodamin, welches ausserordentlich gelbstichig ist. Auf tannirter Baumwolle erhält man mit 1 pCt. rothe Färbungen bei sämtlichen Verbindungen, auf Seide dagegen zieht das Aporhodamin sehr schlecht. Technisch wichtig ist nur die Tetraäthylverbindung (Rhodamin B); die Methylverbindung, die schwerer löslich ist, wird kaum verwendet. Das Diäthylhomo-rhodamin und das *symm.* Diäthylrhodamin, an und für sich als schwach basisch unbrauchbar, sind in Form ihrer Ester (Irisamin, Rhodamin 6 G) von grosser Bedeutung.

Auf die Ester der Rhodamine werden wir in einer späteren Ab-handlung näher eingehen.

Mülhausen i/Els., Chemieschule.

604. Rudolf Fabinyi und Tibor Szeki: Ueber die Conden-sation von Pyrogallol mit Aceton und Methyl-äthyl-keton.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. F. J. Universität zu Kolozsvár.]

(Eingegangen am 11. October 1905.)

In unserer letzten Mittheilung¹⁾ haben wir gezeigt, dass bei der Conden-sation des Brenzcatechins mit Aceton sich eine Verbindung bildet, deren empirische Zusammensetzung durch die Formel $C_{21}H_{24}O_4$ ausgedrückt wird. Der glatte Verlauf der Condensation veranlasste uns, auch andere mehrwerthige Phenole dieser Reaction zu unterwerfen. Es ist uns thatsächlich gelungen, — ebenso leicht wie aus Brenzcatechin — unter den gleichen Umständen auch aus Pyrogallol und Aceton ein analoges Condensationsproduct darzustellen.

Zu seiner Gewinnung löst man 20 g Pyrogallol in einem Gemisch von 10 g Aceton und 60 g Eisessig und erwärmt das Ganze nach Zu-gabe von 45 g rauchender Salzsäure (spez. Gewicht 1.19) in geschlos-senem Rohr während $\frac{3}{4}$ Stunden auf 145° . Das dunkel röthlich-gelbe Reactions-gemisch scheidet beim Erkalten Kryställchen ab, die, mit Eis-essig gewaschen und mit Wasser ausgekocht, 17 g wiegen. Die rohen Krystalle sind röthlich oder röthlich-gelb gefärbt und lösen sich — mit Ausnahme eines geringen unlöslichen Rückstandes — in heissem Eisessig und Alkohol leicht auf. Aus den Lösungen krystallisirt das Product immer auffallend bräunlich. Diese Braunfärbung kann bei-

¹⁾ Diese Berichte 38, 2307 [1905].

nahe vollständig verhindert werden, wenn man das Rohproduct aus kochender Essigsäure, nach Zugabe von einigen Tropfen verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Zur Analyse wiederholt man diese Operation wenigstens drei Mal und trocknet die Krystalle im Wasserstoffstrom bei 110° . Der auf diese Weise gereinigte Körper bildet sehr feine, schwach bräunliche oder röthlich-weiße Krystalle, die unter Zersetzung bei $260-265^{\circ}$ schmelzen. Beim Erhitzen beginnen sie schon von 240° ab, sich braun zu färben. Sie lösen sich leicht in Alkalien mit schmutzig grünlich-brauner Farbe.

Die Analysen ergaben nicht vollkommen stimmende Zahlen für ein nach der Gleichung



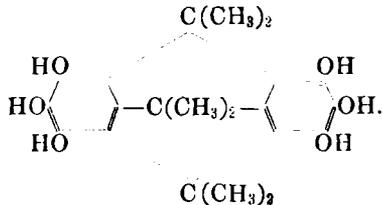
erwartetes Product.

0.1948 g Sbst.: 0.4775 g CO_2 , 0.1127 g H_2O . — 0.2023 g Sbst.: 0.4986 g CO_2 , 0.1140 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6$. Ber. C 67.74, H 6.45.
Gef. » 66.85, 67.21, » 6.42, 6.26.

Die Analysen der im Folgenden beschriebenen Derivate dieses Körpers haben es trotzdem erwiesen, dass die Condensation im Sinne der obigen Gleichung vor sich geht. Der etwas geringer gefundene Kohlenstoffgehalt des Condensationsproductes ist darauf zurückzuführen, dass der Körper beim Reinigen etwas Sauerstoff absorbirt.

Die Constitution des neuen Körpers kann durch die folgende — durch die Eigenschaften desselben begründete — Structurformel ausgedrückt werden:



Dieser Formel nach kann die Verbindung beim Acetyliren oder Benzoyliren sechs Acetyl-, bzw. sechs Benzoyl-Gruppen aufnehmen, was wir auch thatsächlich nachweisen konnten.

Hexaacetylderivat.

Das Hexaacetylderivat wird mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium dargestellt. Zur Analyse wurde es aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt, in welchem es ziemlich löslich ist. Es löst sich etwas schlechter in heissem Alkohol und nicht in Eisessig, Aceton und Benzol. Das reine Product bildet weiße Blättchen, die

bei 247—248° ohne Zersetzung schmelzen. Die alkoholische Lösung wird beim Kochen mit Laugen grünlich-braun gefärbt.

0.1899 g Sbst.: 0.4388 g CO₂, 0.0975 g H₂O. — 0.1773 g Sbst.: 0.4105 g CO₂, 0.0976 g H₂O.

C₃₃H₃₆O₁₂. Ber. C 63.46, H 5.76.
Gef. » 63.01, 63.14, » 5.70, 5.50.

Hexabenzoylderivat.

Das Hexabenzoylderivat ist am leichtesten erhältlich, wenn man das Condensationsproduct mit überschüssigem Benzoylchlorid kocht. Nach dem Abkühlen lässt man es so lange mit concentrirter Natronlauge stehen, bis das Reactionsproduct fest geworden ist. Dann wird es einige Mal mit Wasser ausgekocht, nach dem Trocknen in einem Gemisch von heissem Eisessig und Nitrobenzol gelöst und nach dem Filtriren mit Alkohol verdünnt, wobei der Körper in Gestalt von feinen, farblosen Blättchen ausfällt, die bei 289° schmelzen. Er löst sich schwer in heissem Eisessig und schlecht in Alkohol. Beim Kochen mit alkoholischen Laugen wird er schwer verseift.

0.1915 g Sbst.: 0.5314 g CO₂, 0.0823 g H₂O.

C₆₃H₄₈O₁₂. Ber. C 75.90, H 4.81.
Gef. » 75.68, » 4.77.

Einwirkung von Brom auf das Condensationsproduct.

Das Condensationsproduct liefert bei der Einwirkung von Brom auf die Eisessiglösung leicht ein Dibromid.

Zur Darstellung des Dibromids löst man 5 g von dem Condensationsproduct in 40 g Eisessig unter Erwärmen, kühlt die Lösung ab und giebt nun 25 ccm Brom, in 8 ccm Eisessig gelöst, in kleinen Antheilen unter Umrühren und etwas Abkühlen zu. Gegen Ende der Operation fallen aus der Lösung — unter Bromwasserstoffentwicklung — sehr feine Nadelchen aus, deren vollständige Ausscheidung zwei Stunden in Anspruch nimmt. Jetzt wird die Flüssigkeit von den Krystallen schnell abfiltrirt, die Krystalle werden mit wenig Eisessig gewaschen und über Aetzkali im Vacuum, später im Trockenschrank bei 105° getrocknet. Die eisessighaltigen Krystalle färben sich an der Luft blau.

Das Bromderivat besteht aus kleinen, bläulich-weißen Nadeln, die ungefähr bei 197—200° unter Zersetzung schmelzen. Diese Verbindung löst sich leicht in heissem Eisessig und Alkohol und krystallisirt aus diesen Lösungen mit blauvioletter Farbe. In Alkalien lösen sich die Krystalle anfangs mit intensiv rother Farbe, die nach kurzem Stehen in gelbroth übergeht. Der Analyse nach ist der Körper ein Dibromid.

0.2320 g Sbst.: 0.4036 g CO₂, 0.0856 g H₂O. — 0.2293 g Sbst.: 0.1614 g Ag Br. — 0.2041 g Sbst.: 0.1426 g Ag Br.

C₂₁H₂₂O₆Br₂. Ber. C 47.54, H 4.10, Br 30.16.

Gef. » 47.44, » 4.10, » 29.95, 29.73.

Die Stellung der Bromatome ist noch nicht festgestellt.

Dibrom-hexaacetylderivat.

In das Bromderivat können leicht sechs Acetylgruppen eingeführt werden.

Das reine Dibromhexaacetylproduct bildet nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder Essigsäure weisse, glänzende Blättchen, die bei 260° schmelzen. Alkoholische Laugen verseifen dasselbe ziemlich schwer; die Farbe der Lösung ist anfangs röthlich, später gelblichgrün.

0.2026 g Sbst.: 0.3756 g CO₂, 0.0828 g H₂O. — 0.2388 g Sbst.: 0.1150 g Ag Br.

C₃₃H₃₄O₁₂Br₂. Ber. C 50.63, H 4.34, Br 20.46.

Gef. » 50.56, » 4.54, » 20.49.

Auf dieselbe Weise gelang es uns ferner, ausser Aceton auch Methyl-äthyl-keton mit Pyrogallol in Reaction zu bringen. Die Condensation des Pyrogallols mit Methyläthylketon verläuft aber viel weniger glatt wie mit Aceton. Bei Anwendung von 20 g Pyrogallol erhielten wir nur eine Ausbeute von 3—4 g. Diese Menge scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch erst nach einigen Tagen aus. Die Substanz ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, aber unlöslich in Wasser. Für die Analyse krystallisirt man sie aus Essigsäure nach Zugabe von einigen Tropfen verdünnter Salzsäure und trocknet die Krystalle in Wasserstoffstrom bei 110°. Sie schmelzen über 260° unter Zersetzung.

Die Condensation erfolgte auch hier in der erwarteten Weise:



0.2014 g Sbst.: 0.5110 g CO₂, 0.1330 g H₂O.

C₂₄H₃₀O₆. Ber. C 69.56, H 7.24.

Gef. » 69.19, » 7.33.

Diese Verbindung enthält ebenfalls sechs Hydroxylgruppen, die sich acyliren lassen.

Das Hexaacetylproduct bildet nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure feine, weisse Nadeln, die bei 212° schmelzen.

0.1239 g Sbst.: 0.2942 g CO₂, 0.0692 g H₂O.

C₃₆H₄₂O₁₂. Ber. C 64.86, H 6.30.

Gef. » 64.75, » 6.20.

Für das Condensationsproduct aus Pyrogallol und Methyl-äthylketon kann man aller Wahrscheinlichkeit nach eine analoge Structur wie für das Acetonderivat annehmen.

Die Condensation, nach der beschriebenen Methode, von Pyrogallol mit anderen Ketonen als Aceton und Methyl-äthylketon ist uns bisher noch nicht gelungen.

Kolozsvár, September 1905.

605. C. F. Cross, E. J. Bevan und J. F. Briggs:
Ueber Acetosulfate der Cellulose.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingeg. am 6. October 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

In einer vor kurzem veröffentlichten »Vorläufigen Mittheilung«¹⁾ haben wir eine Reihe gemischter Ester beschrieben, die bei der gleichzeitigen Einwirkung von Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid und Essigsäure auf Cellulose entstehen. Wegen des stark ausgeprägten colloidalen Charakters dieser Derivate bedingt ihre analytische Untersuchung ungewöhnlich grosse Schwierigkeiten. Bereits im Beginn unserer Arbeit bemerkten wir, dass die Präparate schon während der Darstellung gewisse, noch der Aufklärung bedürftige Veränderungen erlitten, die sich auf ihre Fähigkeit zur Wasseraufnahme und wahrscheinlich auch auf die Hydrolyse erstreckten. In der Zwischenzeit ist es uns gelungen, die Natur dieser Derivate und die Beziehungen der einzelnen Reihen zu einander etwas genauer zu kennzeichnen bzw. aufzuklären.

Um die experimentellen Schwierigkeiten zu vermeiden, die sich bei Behandlung der Producte mit Wasser ergaben, haben wir unser früheres Verfahren zur Isolirung der Producte dahin abgeändert, dass wir das Reaktionsgemisch in Amylalkohol eingossen und den hierbei ausfallenden Niederschlag mit demselben Alkohol wuschen, bis er sich als frei von Schwefelsäure erwies.

Das so gewonnene Product konnte, ohne Veränderung zu erleiden, bei 100° getrocknet werden, verhielt sich aber in Berührung mit Wasser oder wässrigem Alkohol wie eine freie Säure. Bei quantitativen Versuchen fanden wir dann, dass seine Acidität annähernd der Hälfte der gebundenen Schwefelsäure äquivalent war.

¹⁾ Diese Berichte 38, 1859 [1905].