

säureanhydrid $1\frac{1}{2}$ Stunden gekocht und in Wasser gegossen. Das resultierende Rohacetat, eine braungelbe, harzige Masse, wurde in Essigester gelöst, mit Tierkohle ausgekocht und filtriert. Nach ein- bis zweitägigem Stehen schieden sich bei allmählichem Verdunsten des Esters feine weiße Nadelchen aus, die nach öfterem Umkrystallisieren fest bei $155\text{--}156^\circ$ schmolzen.

Das Acetat zersetzt sich mit konzentrierter Schwefelsäure schon in der Kälte in seine Komponenten; daher färbt sich die konzentrierte Säure sofort rot. In kalter Natronlauge tritt eine Verseifung des Acetats ganz langsam ein; beim Erwärmen geht der Prozeß schneller vor sich; alkoholische Natronlauge führt am schnellsten zum Ziele.

0.1110 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.2640 g CO_2 , 0.0435 g H_2O . — 0.6930 g Sbst.; 17.137 g Aceton; $d = 0.1375^\circ$. — 0.4260 g Sbst.; 14.330 g Aceton; $d = 0.100^\circ$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_3(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$. Ber. C 69.2, H 3.8, M 416.

» » 64.9, » 4.2, » 518.

Gef. » 64.9, » 4.4, » 505.8, 511.3.

Der Versuch direkter Acetylbestimmung mißlang, weil sich neben der Essigsäure auch merkliche Phthaleinmengen mit den Wasserdämpfen verflüchtigen, was sich auch durch Zusatz eines lackbildenden Salzes — Aluminium- oder Eisenalaun — nicht verhindern ließ.

Es wurden dann noch einige Versuche gemacht, zu krystallisierbaren Alkyläthern des Brenzcatechinphthaleins zu gelangen. Aber sowohl Äthylbromid als Methylsulfat lieferten selbst bei überschüssigem Alkali saure Äther, welche nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Ebenso konnte auch nur ein amorphes Bromderivat erhalten werden, welches immerhin durch Rotfärbung der Seidenfaser einen eosinartigen Charakter erkennen ließ.

Braunschweig, Chem. Laborat. der Techn. Hochschule.

196. Richard Meyer und Herm. Pfothenauer:
Über wechselseitigen Austausch aromatischer Komplexe.

(Eingegangen am 25. März 1907.)

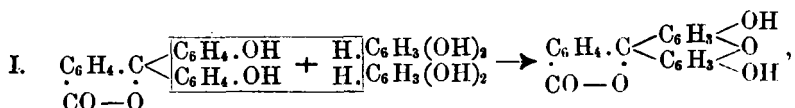
Vor kurzem berichteten wir über einige Umsetzungen zwischen gewissen Phthaleinen und Phenolen, bei welchen an Kohlenstoff gebundene Phenolreste gegen andere gleichartige Reste ausgetauscht werden¹⁾. Aus Phenol- und Brenzcatechinphthalein erhielten wir beim Kochen mit Resorcin Fluorescein unter Abspaltung von Phenol bezw.

¹⁾ Diese Berichte **38**, 3958 [1905].

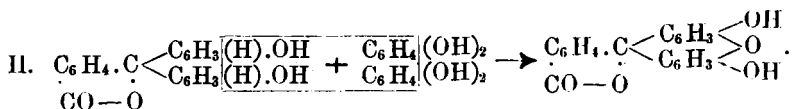
Brenzcatechin, während sich Hydrochinonphthalein bei entsprechender Behandlung indifferent verhielt. Es wurde damals hervorgehoben, daß das Vorhandensein des Pyronringes, welcher dem Molekül eine größere Festigkeit verleiht, oder die Möglichkeit seiner Bildung auf den Verlauf dieser Umsetzungen von entscheidendem Einfluße ist.

Die von uns beobachteten Reaktionen zeigen eine gewisse Ähnlichkeit mit denjenigen, über welche nicht lange vorher E. Vongerichten und C. Bock berichtet hatten¹⁾. Sie hatten gefunden, daß in amidierten Diphenylmethan- und Triphenylmethankörpern Anilinreste gegen *o*-Toluidinreste ausgetauscht werden können. Aber diese Reaktionen — bei welchen keine Ringbildung und keine Wasserabspaltung in Frage kommt — unterscheiden sich von den unsrigen durch ihre prompte Umkehrbarkeit; sie werden direkt durch das Massenwirkungsgesetz bestimmt. Daß übrigens aus Fluorescein und Phenol kein Phenolphthalein entsteht, ist nicht überraschend, da es an dem hierzu erforderlichen Wasser fehlt. Wir hatten dies bei der Abfassung unserer Abhandlung übersehen und wurden von Hrn. Prof. Dr. Erich Müller darauf aufmerksam gemacht.

In der ersten Abhandlung hatten wir die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß die beobachteten Umsetzungen vielleicht gar nicht in einem Austausch der Phenolreste im Sinne des Schema I bestehen:



sondern daß sie nach II verlaufen könnten:



Da die Umsetzungsprodukte in beiden Fällen dieselben sind, so kann man ohne weiteres nicht zwischen beiden Möglichkeiten entscheiden. Dagegen sollte dieses gelingen, wenn man solche Phenolkomplexe sich umsetzen läßt, welche durch Substituenten im Benzolkern unterscheidbar gemacht worden sind; ähnlich wie R. Nietzki die Richtigkeit von Kekulé's Auffassung über die Umwandlung der Diazoamido- in Amidoazoverbindungen²⁾ experimentell bewiesen hat³⁾.

Wir haben deshalb versucht, die Umsetzung, statt mit Resorcin, mit Dibrom-resorcin herbeizuführen, und zwar verwandten wir nach

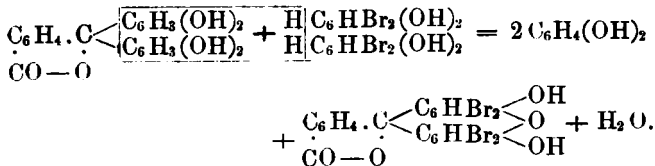
¹⁾ Zeitschr. für Farben- und Textilchem. **2**, 249 [1903].

²⁾ Lehrb. d. organ. Chem. II, 697.

³⁾ Diese Berichte **10**, 664 [1877].

den früheren Erfahrungen nicht Phenol-, sondern das leichter zu vollständiger Umsetzung zu bringende Brenzcatechinphthalein. Nach Schema I mußte in diesem Falle Eosin entstehen, nach II wieder Fluorescein.

Wir erhielten in der Tat Eosin, welches nach folgender Gleichung gebildet wurde:



Fluorescein ließ sich daneben nicht nachweisen, sodaß also ein gleichzeitiges Auftreten der Reaktion II nicht zu erkennen war.

Das Dibromresorcin wurde in Gestalt der Dibrom- β -resorcyllsäure, $\text{C}_6\text{HBr}_2(\text{OH})_2\text{COOH}$, angewandt, welche ja schon beim Kochen ihrer wäßrigen Lösung Kohlensäure abgibt und in Dibromresorcin übergeht. Die nach Zehnter¹⁾ dargestellte Säure schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 214°.

4 g reines Brenzcatechinphthalein wurden mit 10 g Dibrom- β -resorcyllsäure und 2 g Zinkchlorid in 2—3 Stunden im Ölbade auf etwa 170° erhitzt. Bei 150° entwich die aus der Säure sich abspaltende Kohlensäure. Kleine, in diesem Stadium genommene Glasstabproben ließen in Alkali schon die Eosinfärbung erkennen. Nach etwa 3 Stunden wurde die Operation unterbrochen und die nach dem Erkalten pulverisierte Schmelze wiederholt mit Wasser ausgekocht. Der Rückstand wurde nach dem Trocknen direkt acetyliert. Da Eosinacetat sich in Benzol und Chloroform leicht löst, Fluoresceinacetat aber in beiden Flüssigkeiten unlöslich ist, so war die Möglichkeit gegeben, beide nebeneinander aufzufinden und zu trennen. Das Produkt löste sich in Benzol und Chloroform vollständig auf, Fluoresceinacetat war also nicht in nachweisbarer Menge vorhanden. Zur Reinigung wurde in alkoholischer Lösung mehrmals mit Tierkohle gekocht und mit Wasser wieder ausgefällt, darauf aus Benzol umkrystallisiert. Das Aaetat schmolz nach vorheriger Rotfärbung bei 290°.

0.1184 g Sbst.: 0.1204 g AgBr.

$\text{C}_{20}\text{H}_6\text{O}_5\text{Br}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$. Ber. Br 43.7. Gef. Br 43.2.

Wir hatten in der früheren Abhandlung erwähnt, daß ähnlicher Umsetzungen, wie die Phthaleine, eine Anzahl verwandter Körper fähig zu sein scheinen. Die nähere Verfolgung des Gegenstandes brachte

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 8, 293 [1887].

aber nichts als Enttäuschungen. Zwar ließ sich an den abgespaltenen flüchtigen Produkten erkennen, daß die Umsetzungen wohl in dem erwarteten Sinne erfolgen, aber die Untersuchung der nicht flüchtigen Reaktionsprodukte bot kaum zu bewältigende Schwierigkeiten. Dieses unerfreuliche Ergebnis wurde veranlaßt durch die schon früher mehrfach beobachtete Neigung des Resorcins, sich mit sich selbst zu kondensieren. Es entstehen dadurch braune, in Alkali mit grüner Fluoreszenz lösliche Substanzen, welche in keiner Weise zur Krystallisation zu bringen oder in krystallisierbare Derivate überzuführen waren¹⁾. — Nicht besser ging es mit den *m*-Aminophenolen, welche sich nach den qualitativen Reaktionen zu urteilen mit Phenolphthalein zu Rhodaminen umsetzen; aber die Reindarstellung der Letzteren gelang nicht. Nachstehend sei noch über einen solchen Fall berichtet, in welchem wenigstens eine kleine Menge eines krystallinischen Reaktionsproduktes isoliert werden konnte.

Umsetzung von Michlers Keton mit Resorcin.

Wenn diese Umsetzung in dem erwarteten Sinne verlief, so sollte sie unter Abspaltung von Dimethylanilin zu dem bisher nur durch Abbau des Fluoresceins gewonnenen 3.6-Dioxyxanthon²⁾ führen. Ersteres wurde auch erhalten, letzteres aber nicht.

20 g Michlersches Keton (Tetramethyldiaminodiphenylketon) und 100 g Resorcin wurden im Ölbade am Rückflußkühler eine Woche lang auf 180° erhitzt. Die noch warme flüssige Masse wurde dann mit 15 g in wenig Wasser gelöstem Ätznatron versetzt und das abgespaltene Dimethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben. Dieses wurde mit Äther aufgenommen und nach Abdampfen des Äthers sehr sorgfältig rektifiziert. Die bei 192° übergehende Base konnte dann durch Überführen in Malachitgrün und in Krystallviolett bestimmt als Dimethylanilin charakterisiert werden.

Die nach dem Abtreiben des Dimethylanilins zurückbleibende stark alkalische Flüssigkeit wurde mit Wasser stark verdünnt und nach dem Erkalten von einem geringen Anteil unveränderten Michlerschen Ketons abfiltriert; darauf mit Salzsäure neutralisiert. Vor Eintritt der Neutralität schied sich eine schmierige Masse ab, die man abfiltrierte. Sie löste sich in Alkali mit grüner Fluoreszenz, konnte aber nicht gereinigt werden. — Sobald die Neutralisation erreicht war, fiel ein krystallinischer Körper aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde er in farblosen Nadeln erhalten; Schmp. 238—239°.

¹⁾ Vergl. auch die folgende Abhandlung.

²⁾ R. Meyer und A. Conzetti, diese Berichte **30**, 969 [1897]; **32**, 2103 [1899].

Der Körper ist stickstoffhaltig; er löst sich in Säuren und Alkalien farblos und ohne Fluorescenz. Die Analyse wurde im Dennstedtschen Ofen ausgeführt; brauchbare Resultate wurden aber nur erzielt, als die Substanz im Kupferschiffchen, mit Kupferoxyd gemischt, verbrannt wurde.

0.1564 g Sbst.: 0.3822 g CO₂, 0.0976 g H₂O. — 0.1544 g Sbst.: 0.3806 g CO₂, 0.0962 g H₂O. — 0.1506 g Sbst.: 0.3704 g CO₂, 0.0916 g H₂O. — 0.1512 g Sbst.: 12.4 ccm N (22°, 764.5 mm). — 0.1492 g Sbst.: 12.4 ccm N (21°, 764.5 mm). — 0.1536 g Sbst.: 12.8 ccm N (18°, 753 mm).

C₁₆H₂₀O₃N₂. Ber. C 66.7, H 6.9, N 9.7.
Gef. » 66.6, 67.2, 67.1, » 7.0, 7.0, 6.8, » 9.3, 9.5, 9.5.

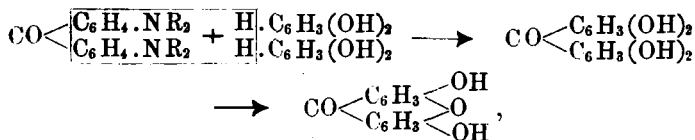
Die Molekulargewichtsbestimmungen konnten nur nach der Siedemethode in Alkohol oder Aceton ausgeführt werden, da der Körper in den für die kryoskopische Bestimmung gebräuchlichsten Lösungsmitteln zu schwer löslich ist. Sie führten aber zu Werten, welche etwa der Hälfte des für die Formel C₁₆H₂₀O₃N₂ berechneten entsprachen.

0.1518 g Sbst.; 11.04 g Alkohol; $d = 0.100^\circ$.
0.2120 » » ; 12.38 » » ; $d = 0.1415^\circ$.
0.2602 » » ; 12.71 » » ; $d = 0.1625^\circ$.
0.3336 » » ; 12.34 » » ; $d = 0.200^\circ$.
0.3976 » » ; 20.90 » » ; $d = 0.150^\circ$.
0.1494 » » ; 11.30 » Aceton; $d = 0.1375^\circ$.
0.2248 » » ; 12.095 » » ; $d = 0.200^\circ$.
0.2510 » » ; 16.85 » » ; $d = 0.175^\circ$.

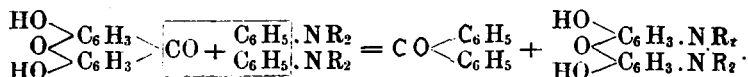
C₁₆H₂₀O₃N₂ Ber. M 288.
Gef. » 160.8, 142.3, 152.9, 145.0, 148.0, 165.2, 159.9, 164.4.

Die abnormen Werte können wohl kaum anders als durch Ionenpaltung des gleichzeitig sauren und basischen Körpers erklärt werden.

Was nun die Konstitution und die Bildung des Körpers C₁₆H₂₀O₃N₂ betrifft, so lassen sich darüber nur mehr oder weniger wahrscheinliche Vermutungen aussprechen. Man könnte sich denken, daß zunächst wirklich Dioxixanthon entsteht:

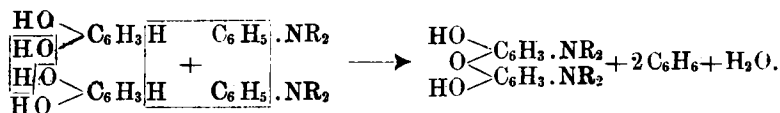


und daß dieses sich dann mit dem abgespaltenen Dimethylanilin in folgendem Sinne umsetzt:



Dies würde, wenn $R = CH_3$, in der Tat zu einem Körper $C_{16}H_{20}O_3N_2$ führen.

Andererseits könnte man auch annehmen, daß der Körper $C_{16}H_{20}O_3N_2$ durch Kondensation des abgespaltenen Dimethylanilins mit überschüssigem Resorcin entstanden ist.



Aber einerseits konnte in dem abdestillierten Dimethylanilin kein Benzol nachgewiesen werden; andererseits wurde beim Erhitzen von Resorcin und Dimethylanilin unter gleichen Bedingungen alles Dimethylanilin zurückgewonnen.

Wie dem auch sei, der Körper $C_{16}H_{20}O_3N_2$ ist jedenfalls nur ein Nebenprodukt. Bei mehrmaliger Wiederholung der Operation wurden schließlich aus 100 g Keton und 500 g Resorcin in Summa etwa 5 g $C_{16}H_{20}O_3N_2$ erhalten. Das Hauptprodukt ist die braune fluoreszierende Substanz. Sie entsteht in kürzerer Zeit, wenn man Michler'sches Keton und Resorcin, statt auf 180° , auf 220° erhitzt. Das Produkt läßt sich acetylieren, das Acetat ist alkalilöslich, aber es konnte ebensowenig kristallisiert erhalten werden wie das ursprüngliche Kondensationsprodukt.

Braunschweig, Chem. Labor. der Techn. Hochschule.

197. Richard Meyer und Karl Marx: Über Selbstkondensation des Resorcins.

(Eingegangen am 25. März 1907.)

In der Absicht, den wechselseitigen Austausch aromatischer Komplexe an weiteren Beispielen zu studieren¹⁾, haben wir Resorcin mit Tetramethyldiaminodiphenylmethan und mit Leukomalachitgrün in Reaktion gebracht. Es konnte in beiden Fällen die Abspaltung von Dimethylanilin bestimmt festgestellt werden, aber als Hauptprodukt erhielten wir stets dieselbe braune, nicht kristallisierbare, in Alkali mit grüner Fluorescenz lösliche Substanz. Die Versuche wurden teils ohne Kondensationsmittel, teils unter Anwendung von Chlorzink, Schwefelsäure, Zinntetrachlorid etc. ausgeführt, ohne daß das Ergebnis

¹⁾ Vergl. die vorstehende Abhandlung.