

200 ccm 25-proz. Schwefelsäure, wurden unter zehnmalem Kathodenwechsel 24 Stunden mit einem Strom von 8 Ampere behandelt, die schwefelsaure Lösung mit Ammoniak übersättigt und das ausfallende Produkt mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert, bis es bei 126° schmolz.

0.1940 g Sbst.: 0.4697 g CO₂, 0.1132 g H₂O. — 0.1978 g Sbst.: 0.4773 g CO₂, 0.1211 g H₂O.

C₂₂H₂₅NO₆. Ber. C 66.12, H 6.32.
Gef. » 66.03, 65.82, » 6.58, 6.85.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren dieser Base blieb der Schmelzpunkt konstant bei 126° stehen. Die nochmalige Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung ergab folgende Werte:

0.1364 g Sbst.: 0.3286 g CO₂, 0.0757 g H₂O. — 0.1766 g Sbst.: 0.4245 g CO₂, 0.1097 g H₂O.

Gef. C 65.7, 65.56, H 6.21, 6.94.

Aus wenig kochendem Alkohol scheidet sich die Base beim Erkalten sofort in langgestreckten, flachen Krystallsäulen ab. In Chloroform, Aceton, Benzol ist sie schon in der Kälte, in Ligroin in der Wärme leicht löslich. Nach mehrstündigem Digerieren mit Benzoesäureanhydrid bei 105° konnte sie unverändert wieder erhalten werden. Krystallisierende Salze ließen sich nicht gewinnen. Das amorphe, hellgelbe Platindoppelsalz ist in Alkohol leicht löslich. Beim Digerieren mit Jodmethyl unter Rückfluß gibt die Base ein Jodmethylat, welches nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

287. Hugo Kauffmann und Felix Kieser: Zur Kenntnis der Triphenyl-carbinole. IV.

(Eingegangen am 17. Juli 1912.)

Wie vor kurzem H. Kauffmann¹⁾ darlegte, haben die Resorcinderivate ein besonderes Interesse für die Frage der Halochromie, speziell für die Halochromie der Triphenyl-carbinole. Aus diesem Anlaß haben wir das 2.4.2'.4'-Tetramethoxy-triphenylcarbinol und das 2.4.2'.4'.2''.4''-Hexamethoxy-triphenylcarbinol dargestellt. Die beiden Körper sind eminent basisch, viel basischer als das 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol. Nach der Methode von Baeyer und Villiger²⁾ untersucht, verbraucht das 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol bis zum Verschwinden der Halochromie 56.5 ccm Alkohol

¹⁾ B. 45, 781 [1912]. ²⁾ B. 35, 3020 [1902].

pro Millimol, während bei den neuen Carbinolen 1200 ccm noch nicht ausreichen. Beim Hexamethoxy-triphenylcarbinol lassen sich viele Liter Alkohol oder Wasser hinzufügen, ohne daß die Farbe verschwindet. Gießt man ein paar Tropfen der alkoholischen Lösung dieses Carbinols in mehrere Liter Wasser und fügt einige Tropfen Essigsäure zu, so tritt starke Rotfärbung auf. Die Substanz steht also, obgleich sie keine Aminogruppen enthält, zweifellos dem Fuchsin sehr nahe. Wolle färbt sich in essigsauerm Bade stumpf rot, in schwefelsauerm Bade intensiv blautichig rot. Zum Unterschied von Fuchsin läßt die Farbe beim längeren Wässern allmählich nach, tritt jedoch bei Zugabe von Säure sofort wieder hervor.

Die beiden neuen Carbinole lassen sich mit Hilfe von 4-Jod-resorcin-dimethyläther nach der Grignardschen Synthese herstellen. Der 4-Jod-resorcin-dimethyläther ist bis jetzt noch nicht bekannt. Wir haben gefunden, daß er leicht entsteht, wenn man Resorcin-dimethyläther direkt jodiert.

4-Jod-resorcin-dimethyläther, $C_6H_3(OCH_3)_2J$.

50 g Resorcin-dimethyläther werden in 150 g Alkohol gelöst und zu der Flüssigkeit 100 g Jod und 80 g gesiebtes Quecksilberoxyd gegeben. Nach jeder Zugabe wird kräftig geschüttelt, bis die Farbe der Lösung wieder hell geworden ist. Es empfiehlt sich, zum Schluß noch einige Stunden auf der Maschine zu schütteln. Dann wird abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen, vom Filtrat der Alkohol abdestilliert, das hinterbleibende Öl in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge gewaschen und mit calciniertem Glaubersalz getrocknet. Das im Äther enthaltene Öl wird im Vakuum rektifiziert und geht bei gut gelungener Operation fast ohne Vorlauf ganz konstant bei 163° (unkorr.) unter 14 mm Druck über. Die Ausbeute ist schwankend und liegt zwischen 64% und 78% der Theorie.

Das so erhaltene Produkt ist für die Grignard-Reaktion ohne weiteres rein genug. Beim Einimpfen eines Krystalls erstarrt das Öl. Das Produkt ist nach einmaligem vorsichtigen Umkrystallisieren aus Ligroin rein weiß und schmilzt dann bei 40° . Dieser Jod-resorcin-dimethyläther ist isomer mit dem von Kauffmann und Franck¹⁾ dargestellten, der bei 103° schmilzt und das Jod in 2-Stellung enthält. War schon von vorn herein wahrscheinlich, daß unser Produkt das Jod in 4-Stellung enthält, so wurde dies durch verschiedene Synthesen zur Sicherheit. Der Jodkörper reagiert mit Äther und aktiviertem Magnesium sehr leicht und liefert dann beim Einleiten von Kohlen-

¹⁾ B. 40, 4014 [1907].

dioxyd den Dimethyläther der β -Resorcylsäure vom Schmp. 108°. Ein zweiter Beweis ergibt sich daraus, daß beim Zugeben von Benzophenon zur Magnesiumverbindung das schon von Kauffmann und Pannwitz¹⁾ dargestellte 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol entsteht.

2.4.2'.4'-Tetramethoxy-triphenylcarbinol,
 $(\text{OH})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)[\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)_2]_2$.

16 g Jod-resorcin-dimethyläther werden in 25 g absolutem Äther gelöst und mit 1.1 g aktiviertem Magnesium versetzt. Die Reaktion setzt sofort lebhaft ein, und die Lösung des Magnesiums erfolgt in ungefähr einer halben Stunde. Hierauf gibt man eine Lösung von 9.2 g 2.4-Dimethoxy-benzophenon in 200 ccm absolutem Äther in kleinen Portionen zu. Jeder Tropfen bewirkt lebhaftere Reaktion. Nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Kochen wird mit Wasser und verdünnter Essigsäure zersetzt, der Äther mit Soda gewaschen, verdampft und durch Anrühren eines Tropfens des zurückbleibenden Öls mit Alkohol ein Keim gewonnen, der dann leicht die ganze Masse zum Erstarren bringt. Zur Reinigung löst man in wenig Benzol und versetzt mit Ligroin bis zur beginnenden Trübung. Die Ausbeute beträgt 4.5 g.

0.1805 g Sbst.: 0.4801 g CO_2 , 0.1060 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_5$. Ber. C 72.60, H 6.36.

Gef. » 72.54, » 6.57.

Das 2.4.2'.4'-Tetramethoxy-triphenylcarbinol schmilzt bei 134.5°, ist in Ligroin sehr schwer, leichter in Alkohol, sehr leicht in Benzol löslich. Es färbt sich in Berührung mit Mineralsäuren und Essigsäure bläulich rot, die Farbe verschwindet auf Zusatz von Alkalien. Wolle wird in schwach schwefelsaurem Bade schwach rot angefärbt.

2.4.2'.4'-Tetramethoxy-triphenylmethan. Das Carbinol läßt sich leicht zum entsprechenden Methan reduzieren. Die rote Lösung des Carbinols in Eisessig entfärbt sich beim Kochen mit Zinkstaub in etwa 10 Minuten. Die Flüssigkeit wird in Wasser gegossen, wobei sich das Methan sofort ausscheidet. Der Zinkschlamm wird zunächst mit Eisessig und hierauf mit Alkohol ausgekocht; man erhält auf diese Weise noch eine kleine Menge des Körpers. Das Produkt ist in Alkohol schwer löslich und krystallisiert daraus in weißen Nadeln vom Schmp. 122°. Die Ausbeute aus 1.5 g Carbinol betrug 1 g Methan.

0.1828 g Sbst.: 0.5069 g CO_2 , 0.1091 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_4$. Ber. C 75.79, H 6.64.

Gef. » 75.63, » 6.68.

¹⁾ B. 43, 1210 [1910].

Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit orange-roter Farbe. Diese Halochromie ist aber viel weniger beständig und verschwindet auf Zugabe von Wasser sofort.

2.4.2'.4'.2''.4''-Hexamethoxy-triphenylcarbinol,
 $(\text{OH})\text{C}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2]_3$.

Die ersten, allerdings nur sehr kleinen Mengen dieses Carbinols erhielten wir als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Magnesiumverbindung des Jod-resorcin-dimethyläthers. In besserer Ausbeute gewinnt man die Substanz, wenn man auf diese Magnesiumverbindung den Dimethyläther des β -Resorcylsäureesters einwirken läßt.

Zu der aus 40 g Jod-resorcin-dimethyläther, 80 g absolutem Äther und 4.0 g aktiviertem Magnesium hergestellten Lösung gibt man 11 g Ester in 30 g absolutem Äther, wobei lebhafte Reaktion eintritt. Die kurze Zeit gekochte Flüssigkeit wird beim Zersetzen mit Wasser und verdünnter Essigsäure tief blaurot. Die gesamte Lösung wird mit so viel Ammoniak versetzt, bis die Farbe sich aufhellt und die ätherische Schicht sich von der wäßrigen deutlich abhebt. Der Äther wird mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen, über calcinierter Pottasche getrocknet und bis zur Hälfte seines Volumens abdestilliert. Die zurückbleibende Lösung wird mit viel Ligroin versetzt, wodurch sich annähernd farblose Krystalle ausscheiden, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol rein weiß werden und bei 149° schmelzen. Ausbeute roh 10 g = 40% der Theorie.

Das Carbinol ist in Äther und Ligroin sehr schwer, in Alkohol ziemlich schwer löslich, viel leichter in Chloroform, Aceton und Benzol löslich. Es löst sich in verdünnten Säuren mit tief karmoisinroter Farbe, die auf Zusatz von Alkalien wieder verschwindet. Die stark verdünnte schwefelsaure Lösung hat die gleiche Farbe wie eine verdünnte Permanganatlösung.

2.4.2'.4'.2''.4''-Hexamethoxy-triphenylmethan.

2 g Carbinol werden mit Zink und Essigsäure gekocht, bis die Farbe verschwunden ist, was ungefähr 10 Minuten dauert. Die Lösung wird in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Methan aus Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt zusammen mit dem aus dem Zinkschlamm gewonnenen Material 1.5 g.

0.1792 g Sbst.: 0.4638 g CO_2 , 0.1081 g H_2O .

$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_6$. Ber. C 70.70, H 6.65.

Gef. » 70.59, » 6.75.

Der Körper schmilzt bei 145°. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit kirschroter Farbe, die auf Zusatz von wenig Wasser wieder verschwindet.

Man könnte vermuten, daß diese Halochromie, obgleich der Farbenton ganz anders ist als beim Carbinol, auf einer Rückoxydation zu letzterem beruhe. Dies ist aber ausgeschlossen, da beim Verdünnen mit Wasser die Farbe vollständig verschwindet. Daß auch »Methane« Halochromie zeigen, ist schon von Kauffmann und Fritz ¹⁾ bemerkt worden und daher nicht besonders auffällig.

Die Arbeit wird fortgesetzt und namentlich auch das 2.4.2'.4'.2''.4''-Hexamethoxy-triphenylcarbinol weiter untersucht. Ferner ist beabsichtigt, die Arbeit auf Phloroglucinderivate auszudehnen.

Stuttgart, Technische Hochschule.

288. O. Hinsberg: Über Belichtung von Sulfoxyden und Sulfoxiden.

(Eingegangen am 13 Juli 1912.)

Nach einer vor einigen Jahren veröffentlichten Untersuchung²⁾ wird α -Dithio-acetanilid (Schmp. 215°) beim Belichten in Eisessiglösung in eine neue Modifikation, das γ -Dithio-acetanilid, übergeführt³⁾.

Gleichzeitig konnten beim Benzyl-disulfid kleine Veränderungen der physikalischen Eigenschaften durch Bestrahlung mit direktem Sonnenlicht festgestellt werden, und es schien daher wahrscheinlich, daß neben dem bekannten Benzyl-disulfid vom Schmp. 71° eine zweite (β -) Modifikation existiert.

Diese Vermutung hat sich seitdem nicht bestätigt, denn die Untersuchung der Krystalle des sogenannten β -Benzyl-disulfids, welche Hr. Prof. Dr. Osann so freundlich war auszuführen, hat ergeben, daß keine wesentlichen Unterschiede von den Krystallen des längst bekannten Benzyl-disulfids vorhanden sind. Ein isomeres Benzyl-disulfid existiert demnach nicht.

Die eben geschilderten Versuche regten zu weiteren Belichtungsversuchen mit organischen Schwefelverbindungen an. Diese haben

¹⁾ B. 41, 4423 [1908].

²⁾ B. 41, 626 [1908]. Über die Bezeichnung der isomeren Dithio-acetanilide vergl. B. 42, 1278 [1909].

³⁾ Seitdem ist es gelungen, die Umwandlung auch durch Wärme zu bewirken. B. 43, 1874 [1910].