

369. Hans v. Liebig: Über Resorcin-benzeln.

(Eingegangen am 30. Juli 1914.)

Kehrmann und Loth geben unter gleicher Überschrift im letzten Heft der Berichte¹⁾ Ergebnisse einer Arbeit von Pope²⁾ in einer Form wieder, als ob durch die Popesche Arbeit die Nichtexistenz der von mir beschriebenen mehrfach molekularen Resorcinbenzein-Modifikationen und anderer Verbindungen des Resorcinbenzeins bewiesen und dieser Beweis durch Kehrmannsches Arbeiten bestätigt worden wäre. Beides ist nicht der Fall.

Ich unterscheide in meiner Arbeit³⁾ α , β , γ - und δ -Resorcinbenzein. Das von Pope erwähnte Anhydro-resorcinbenzein I und II⁴⁾ ist, wie aus der Beschreibung ohne weiteres hervorgeht, identisch mit dem wasserbadtrocknen, bezw. bei 140° getrockneten γ -Resorcinbenzein der ausführlichen Mitteilung⁵⁾, darf also nicht neben diesem γ -Resorcinbenzein nochmals aufgeführt werden.

Meine Arbeit hatte den Zweck, die Widersprüche zwischen der Doebnerschen⁶⁾, der Cohnschen⁶⁾ und der Kehrmannschen Arbeit⁷⁾ über das Resorcinbenzein aufzuklären. Wie ich nachweisen konnte, entsteht nach der Cohnschen Methode (Zusammenschmelzen von Benzoesäure, Resorcin und Zinkchlorid bei 180—210°) als Muttersubstanz des gesamten überhaupt gebildeten Resorcinbenzeins eine sehr interessante, lockere Verbindung des Farbstoffes mit 2,4-Dioxybenzophenon von scharfem Schmelzpunkt. Zerlegt man diese Verbindung mit Ammoniak, so erhält man die von mir γ -Resorcinbenzein genannte Modifikation, die durch Behandlung mit alkoholischer Salzsäure allmählich, durch Erhitzen bis auf 240° auf einmal in die α -Modifikation, das Kehrmannsches Resorcinbenzein, übergeht.

Diese Dioxybenzophenon-Verbindung wird nach der Doebner-Kehrmannschen Methode (Erhitzen von Benzotrichlorid mit Resorcin) infolge der Einwirkung der Salzsäure nicht erhalten. Dagegen ist es wahrscheinlich, daß in den Mutterlaugen, die bei der Behandlung des Doebnerschen Rohproduktes mit Alkohol oder mit alkoholischer Salzsäure entstehen, regelmäßig auch die γ -Modifikation enthalten ist. Ich schrieb darüber⁸⁾:

„Erst die Alkohol-Mutterlange, aus der das Ammoniak verjagt ist, gibt beim Einengen in der Farbe dem γ -Resorcinbenzein entsprechende braunrote

1) B. 47, 2271 [1914].

2) Soc. 105, 251 [1914].

3) J. pr. [2] 85, 97, 241 [1912].

4) Aus der vorläuf. Mitteilung J. pr. [2] 78, 534 [1908].

5) A. 217, 234 [1883].

6) J. pr. [2] 48, 387 [1893].

7) B. 41, 3441 [1908].

8) J. pr. [2] 85, 103 [1912].

Krystalle, die aber wechselnde Zusammensetzung zeigen«. Und¹⁾ »Die braunen Lösungen« (salzsaure Mutterlaugen) »enthalten in beiden Fällen viel freies Dioxy-benzophenon; der davon abgetrennte Farbstoff scheint ein Gemenge von γ -Resorcinbenzein mit einem braunen Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_4 + H_2O$ zu sein«.

Im experimentellen Teil²⁾ gebe ich an, wie man γ -Resorcinbenzein aus den salzsauren Mutterlaugen isolieren kann. Als Beispiel, wie es Pope anfängt »to decide between the conflicting opinions of Kehrman and v. Liebig«, stelle ich mein Verfahren und das Popesche³⁾ nebeneinander:

Ich gehe aus von einem durch kalten und heißen Alkohol gereinigten, vorher nur mit Wasser behandelten Rohprodukt, behandle es mit alkoholischer Salzsäure, das kalte alkoholische Filtrat von den Salzkristallen versetze ich mit Wasser und Ammoniak, säure mit Essigsäure an, verrühre den Niederschlag mit kaltem Alkohol, löse das Ungelöste in ammoniakalischem Alkohol, verjage das Ammoniak und krystallisiere aus Alkohol um.

Statt dessen nimmt Pope das nach der Kehrmannschen Vorschrift mit Ammoniak, Essigsäure und kaltem Alkohol behandelte Rohprodukt, läßt alkoholische Salzsäure darauf einwirken und engt nun das Filtrat ein (!). Dabei erhält er eine Ausscheidung von neuen Salzkristallen, die er nach der Kehrmannschen Methode weiter verarbeitet und hält nun, weil er daraus α -Resorcinbenzein erhält, die Sache zugunsten Kehrmanns entschieden!

Dabei habe ich in meiner Arbeit angegeben⁴⁾:

»Läßt man jedoch die warme Salzsäure etwa eine Stunde lang einwirken (auf γ -Resorcinbenzein), so bildet sich im Gegensatz zu dem Resorcinbenzeinchlorid der Benzotrichlorid-Synthese (α - und β -Resorcinbenzein) eine dunkelbraune Lösung, die kein Chlorhydrat mehr ausscheidet«.

Pope mußte also schon aus dieser Angabe entnehmen, daß er nach seinem Verfahren niemals ein γ -Resorcinbenzein erhalten kann, sondern nur das Chlorhydrat noch gelöst gebliebenen α - und β -Resorcinbenzeins, aus dem nach der von ihm angewandten Kehrmannschen Reinigungsmethode immer nur α -Resorcinbenzein entstehen kann.

Aber abgesehen davon, geht aus den angeführten Bemerkungen des theoretischen Teils klar hervor, daß zur Darstellung und zum Studium des γ -Resorcinbenzeins die Doebnersche Benzotrichlorid-Synthese überhaupt nicht geeignet ist, sondern daß man dazu von der Cohnschen Benzoessäure-Synthese oder noch besser von meiner Benzoessäureanhydrid-Synthese ausgehen muß. Sowohl Pope wie Kehrman haben aber nur nach der Doebnerschen Methode gearbeitet und haben meine Angaben über die Darstellung des γ -Re-

¹⁾ J. pr. [2] 85, 104. ²⁾ ebenda 245. ³⁾ Soc. 105, 257 [1914].

⁴⁾ J. pr. [2] 85, 103 [1912].

sorcinbenzeins im Gegensatz zu dem Anschein, den ihre Gegenüberstellung angeblich abweichender Ergebnisse erweckt, überhaupt nicht nachgeprüft.

Ebensowenig ist Pope berechtigt, mein δ -Resorcinbenzein, das bei der auf eine Temperatur von 250—260° gesteigerten Benzoesäure-Synthese erhalten wird, mit seinem lediglich nach der Kehrman-Doebnerschen Methode erhaltenen α -Resorcinbenzein zu vergleichen; auch hier hat er experimentell überhaupt nichts nachgeprüft. Mit der Frage, ob man diesen aus den ganz gleichen Ausgangsmaterialien auf die gleiche Weise, nur bei einer 40—50° höheren Temperatur erhaltenen, noch nicht näher untersuchten Körper noch als ein »Resorcinbenzein« bezeichnen darf oder, wie Kehrman meint, nicht, möchte ich mich nicht aufhalten.

Auf Grund ihrer experimentellen Ergebnisse können Pope und Kehrman also höchstens ihr α -Resorcinbenzein mit meinem α - und β -Resorcinbenzein vergleichen, nicht aber meinem γ - und δ -Resorcinbenzein gegenüberstellen. Pope scheint aber den Kernpunkt der Widersprüche zwischen Kehrman und mir überhaupt nicht erfaßt zu haben. Kehrman nimmt an, bei der Doebnerschen Synthese werde von Anfang an nur das monomolekulare Resorcinbenzein, $C_{13}H_{12}O_2$ (α -Resorcinbenzein), gebildet; alle Modifikationen seien nichts als unreines α -Resorcinbenzein, und seine Behandlung des Rohproduktes bedeute lediglich eine Reinigung des Körpers. Dagegen ziehe ich aus meinen Beobachtungen den Schluß, auch bei der Doebnerschen Synthese — bei der Cohnschen überhaupt nicht — werde das α -Resorcinbenzein nur in geringer Menge gebildet, in weit überwiegender Menge eine höher molekulare, wahrscheinlich chinhydronartige Verbindung, β -Resorcinbenzein, welche durch Behandlung mit starker alkoholischer Salzsäure und durch Trocknen der Base bei 140° teilweise in die α -Form übergeführt wird; aus dem entstandenen α -, β -Resorcinbenzein-Gemisch lösen bestimmte Lösungsmittel wie Benzol, Aceton, Methylacetat und Alkohol-Benzol-Gemisch ganz vorwiegend das α -Resorcinbenzein, übrigens in sehr kleinen Mengen, heraus und lassen das β -Resorcinbenzein zurück. Die Kehrman'sche Methode bedeutet also keineswegs nur eine Reinigung, sondern zum Teil eine Umwandlung, zum Teil eine Trennung verschiedener Bestandteile. Die Verhältnisse liegen nach meiner Ansicht ähnlich wie bei dem eng verwandten Fluorescein; hier wird aus der Schmelze selbst, wie bekannt, nur die rote, wahrscheinlich polymolekulare Form erhalten, die aber sowohl bei der Behandlung mit Säuren, wie bei der mit Alkalien in die von mir beschriebenen¹⁾,

¹⁾ J. pr. [2] 85, 259 [1912]; 86, 473 [1912].

schön krystallisierenden, rein gelben Modifikationen übergeführt werden können. Selbstverständlich ist deshalb die rote Modifikation keine »unreine« gelbe Modifikation, die durch Säuren oder Alkalien »gereinigt« wird, sondern ebenso rein wie die gelbe. Leider kann, wie ich gezeigt habe¹⁾, der direkte Nachweis der Molekulargröße bei diesen Farbstoffen nicht erbracht werden, weil die Lösungsmittel, in denen allein sie genügend löslich sind, Phenol, Nitrobenzol, Anilin, Pyridin verändernd einwirken; das rote Fluorescein geht z. B. beim Lösen in Phenol völlig in gelbes Fluorescein über. Die polymolekularen Modifikationen des Resorcinbenzeins sind teilweise nur beständig in Form ihrer Verbindungen mit Alkohol oder Wasser, sie sind auch nur erhältlich, wenn man mit dem Ausgangsmaterial und nach dem Reinigungsverfahren arbeitet, das ich angebe. Pope kümmert sich aber wie in dem schon oben angeführten Beispiel auch in allen andren Fällen nicht das mindeste um meine Angaben, er verfährt zur Darstellung und zur Reinigung immer wieder nach der Kehrmannschen Vorschrift, nimmt, wenn ich Alkohol vorschreibe, zum Umkrystallisieren Nitrobenzol, Anilin und Pyridin, worin selbstverständlich alkoholhaltige Verbindungen zerstört werden müssen, und gibt niemals an, wie und bei welcher Temperatur er seine analysierten Substanzen getrocknet hat. Er leugnet die Existenz der von mir beschriebenen Eisessigverbindung des Resorcinbenzeins, weil er sie aus α -Resorcinbenzein nicht erhalten konnte, während ich zu ihrer Darstellung vom γ -Resorcinbenzein ausging, das er nie in Händen hatte; er bestreitet die Existenz von Nitrobenzol- und Anilinverbindungen des Resorcinbenzeins, auf Grund von Analysenzahlen, die er nur erhalten haben kann, indem er die Substanzen bei 100° oder noch höher getrocknet hat, wobei diese Stoffe entfernt werden; er gibt wieder die Temperatur nicht an; ich schreibe Trocknen im Exsiccator vor. Ebenso verkennt er völlig, worum es sich handelt, wenn er immer wieder als »Beweis« der Identität aller Resorcinbenzein-Modifikationen den gleichen Schmelzpunkt (330—331) angibt, und ihren Zerfall in die gleichen Körper 2.4-Dioxy-benzophenon und Resorcin bei der Zerlegung mit Kali. Wie ich gezeigt habe, gehen die α -, β - und γ -Modifikation, ohne zu schmelzen, bei spätestens 240° in die α -Form über, müssen also im Schmelzpunktröhrchen den Schmelzpunkt des α -Resorcinbenzeins zeigen; und da die β - und γ -Formen nur lockere, wahrscheinlich chinhydrontartige Verbindungen aus einzelnen α -Resorcinbenzein-Molekülen sein können, müssen sie natürlich auch die gleichen Zerfallprodukte liefern.

¹⁾ J. pr. [2] 85, 281 [1912].

Pope und Kehrmann stellen dann ferner meinen α -, β - und γ -Hydrochloriden das von ihnen allein erhaltene α -Chlorid gegenüber. Das γ -Chlorid kann natürlich nur aus dem γ -Resorcinbenzein erhalten werden, das beide nicht dargestellt haben. Das β -Chlorid kann nur erhalten werden, wenn man vom reinen β -Resorcinbenzein ausgeht oder vom α -, β -Resorcinbenzein-Gemisch und das Salz nicht umkrystallisiert; sowohl das γ - wie das β -Chlorid sind sehr empfindlich und lagern sich leicht in das α -Chlorid um; ich gebe selbst in meiner Arbeit an, daß nicht selten schon bei der Darstellung statt des γ - und β -Chlorids direkt das α -Chlorid erhalten wird; fast stets ist dies der Fall, wenn man diese Chloride noch einmal aus alkoholischer Salzsäure umkrystallisiert. Pope hält sich aber auch hier wieder nicht an meine Vorschrift¹⁾; er scheint von α -Resorcinbenzein auszugehen und krystallisiert um.

Dann stellt er in seiner Tabelle meinem, nur in der vorläufigen Mitteilung erwähnten, durch Lösen des γ -Resorcinbenzeins in Barytwasser erhaltenen basischen Bariumsalz, das übrigens von geringer Wichtigkeit ist, ein normales Bariumsalz gegenüber, das er erhielt, indem er eine Natriumsalzlösung des α -Resorcinbenzeins mit Bariumchlorid fällte!

Davon dagegen, daß das von Pope erhaltene, theoretisch sehr wichtige Mononatriumsalz des Resorcinbenzeins — nach der Kehrmannschen Oxoniumtheorie müßte Resorcinbenzein ein Dinatriumsalz liefern²⁾ — von mir bereits dargestellt und mein Ergebnis von Pope bestätigt wurde, erwähnen weder Pope noch Kehrmann etwas.

Sehr sonderbar berührt auch die Gegenüberstellung der Acetyl-derivate. Wie ich gezeigt habe³⁾, erhält man bei der Behandlung des Resorcinbenzeins mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure eine farbige Monoacetylverbindung und eine schön krystallisierende farblose Diacetylverbindung. Pope hat mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht und dabei nur die farbige Monoacetylverbindung erhalten, die in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung — einen Schmelzpunkt gibt Pope nicht an —, mit der von mir beschriebenen Monoacetylverbindung übereinstimmt. Pope stellt nun nicht seiner Monoacetylverbindung meine Monoacetylverbindung — er erwähnt sie überhaupt nicht — gegenüber, sondern meine Diacetylverbindung (in der Kehrmannschen Wiedergabe wird durch einen Druck- oder Schreibfehler eine Triacetylverbindung

¹⁾ J. pr. [2] 85, 277 [1912].

²⁾ J. pr. [2] 85, 120 [1912].

³⁾ J. pr. [2] 85, 250 [1912].

daraus). Dadurch wird der Anschein erweckt, als ob diese spielend leicht erhältliche Diacetylverbindung, die wegen der leichten Esterifizierbarkeit ihres Carbinol-Hydroxyls bemerkenswert ist, nicht existierte, während Pope überhaupt nicht den Versuch gemacht hat, sie darzustellen

Bei der Gegenüberstellung der reduzierten Diacetylverbindung entnimmt Pope die verdoppelte Formel meiner ersten vorläufigen Mitteilung, während ich in der zweiten, endgültigen, die einfache anwende¹⁾, und erweckt dadurch den Anschein eines Widerspruchs, der nicht vorhanden ist. Als Schmelzpunkt gibt er 175° an; die sorgfältig gereinigte Substanz schmilzt bei 183—184°.

Unbegreiflich ist ferner, wie Pope als Ergebnis der Alkalizerlegung die Verbindung $C_{28}H_{20}O_9$ aus meiner vorläufigen Mitteilung seinem 2.4-Dioxy-benzophenon $C_{18}H_{10}O_3$ gegenüberstellen kann, nachdem er selbst meine Berichtigung²⁾, wonach der anfänglich für eine neue Verbindung gehaltene Körper $C_{28}H_{20}O_9$ nichts anderes als 2.4-Dioxy-benzophenon sei, in seiner Arbeit anführt³⁾. Daß bei dieser Zerlegung Resorcin ($C_6H_4(OH)_2$) abgespalten wird, ist selbstverständlich. Die Verbindung $C_{19}H_{14}O_2$ (3.6-Dioxy-phenyl-xanthen) hat Pope nicht erhalten, weil er, wie aus seinen Angaben hervorgeht, nicht danach gesucht hat.

Wenn schließlich Kehrman an die Wiedergabe der Popeschen Ergebnisse noch die Bemerkung anschließt, seine und seiner Mitarbeiter frühere Resultate, sowie die Popeschen könne er in allen wesentlichen Punkten bestätigen, so rennt er damit offene Türen ein. Die Richtigkeit der experimentellen Angaben Kehrmanns über das Resorcinbenzein habe ich mit einer Ausnahme niemals bestritten; nur wird dadurch keine einzige meiner experimentellen Angaben und Theorien widerlegt und seine theoretischen Anschauungen werden dadurch nicht bewiesen. Die Ausnahme bildete das Chlorid des Resorcinbenzein-dimethyläthers, das Kehrman ursprünglich als Monochlorid auffaßte, während ich nachwies, daß bei der Kehrmannschen Darstellung ein Dichlorid entsteht. Die Richtigkeit meiner Beobachtung bestätigt Kehrman in der vorliegenden Mitteilung aufs neue; ebenso bringt er durch die leichte Wasserzersetzlichkeit des neuerdings von ihm erhaltenen und als Monochlorid angesprochenen Chlorids⁴⁾ eine weitere Begründung meiner Ansicht, wonach die Wasserbeständigkeit dieser Körper auf ihrer Zweibasichkeit beruht;

¹⁾ J. pr. [2] 85, 255 [1912]. ²⁾ ebenda 254. ³⁾ Soc. 105, 253 [1914].

⁴⁾ B. 47, 2273 [1914].

entweder liegt eine reine zweibasische Verbindung vor, oder es wird durch Hydrolyse aus einer zweibasischen Verbindung etwas Säure freigemacht, die dann auch größere Mengen einbasischen Salzes in Lösung hält.

370. Bruno Emmert: Über die Verbindungen des Pyridins und Picollins mit metallischem Natrium.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. August 1914.)

Anderson¹⁾, Weidel²⁾, Ahrens³⁾, Heuser und Stoehr⁴⁾ haben beobachtet, daß bei der Einwirkung von Natrium auf Pyridin, α -Picolin oder Chinolin dunkelgefärbte Massen entstehen, die sich unter dem Einfluß von Luft und Feuchtigkeit in ein kompliziertes Gemisch nicht gefärbter Substanzen verwandeln. Aus diesem Gemisch konnte neben größeren Mengen der angewandten Basen der Hauptsache nach γ, γ' -Dipyridyl, beziehungsweise γ, γ' -Dipicolyl oder Dichinolyl gewonnen werden. Ferner wurden Hydrierungsprodukte des Dipyridyls, wie Dipyridin, $C_{10}H_{10}N_2$, und Hexahydro- γ, γ' -dipyridyl isoliert. Über die Zusammensetzung der primär aus Natrium und Pyridin, Picolin oder Chinolin sich bildenden Verbindungen ist bis jetzt noch nichts bekannt geworden. Auch sind sie, da bei ihrer Darstellung nicht unter genügendem Luftabschluß gearbeitet wurde, noch niemals in auch nur annähernd reinem Zustande erhalten worden.

Bringt man völlig trockenes, reines Pyridin in einer Glasstöpsel- flasche, die dadurch etwa zur Hälfte angefüllt wird, mit Natrium zusammen und verdrängt vor dem Schließen die Luft durch reinen Stickstoff, so bedeckt sich bei Zimmertemperatur das Natrium in wenigen Minuten mit einer anfänglich gelbroten, später braunroten Schicht. Von dieser lösen sich bald Schlieren ab, welche allmählich die Flüssigkeit rot färben. Nach etwa einer Stunde macht die rote Färbung einem dunklen Grün Platz. Im Verlauf von ein bis zwei Tagen hat sich das Natrium in eine schwarzgrüne Masse verwandelt. Vermischt man das Pyridin mit Äther, so treten dieselben Reaktionen, nur viel langsamer, ein. Während der ganzen Reaktion ist keine Spur einer Wasserstoffentwicklung zu bemerken. Werden auf ein Molekül Natrium zwei Moleküle Pyridin genommen, so ist das Produkt von

¹⁾ A. 154, 270 [1870].

²⁾ M. 2, 491 [1881]; 3, 851 [1882].

³⁾ B. 21, 2929 [1888].

⁴⁾ J. pr. [2] 42, 429 [1890]; 44, 404 [1891].