

Triphenylmethyl-stärke.

Im folgenden seien Eigenschaften und Darstellung nur angegeben, soweit sie von dem Cellulose-Derivat abweichen.

Zur Darstellung diente als Ausgangsmaterial Reisstärke, die längere Zeit über P_2O_5 unter vermindertem Druck aufbewahrt war. Ausbeute 2 g aus 1 g Stärke: 80% d. Th.

0.3756 g Triphenylmethyl-stärke gaben 0.0009 g Asche = 0.24% — 0.1472 g — 0.0004 g = 0.1468 g Sbst.: 0.4039 g CO_2 , 0.0834 g H_2O . — 0.1598 g — 0.0004 g = 0.1594 g Sbst.: 0.4290 g CO_2 , 0.0862 g H_2O .

$C_{25}H_{24}O_5$ (404.3). Ber. C 74.24, H 5.98. Gef. C 75.06, 73.42, H 6.36, 6.05.

Die Spaltung erfolgte in der gleichen Weise wie bei der Triphenylmethyl-cellulose mit Chloroform und Salzsäure.

Analyse der wiedergewonnenen Stärke: 0.2206 g Sbst.: 0.0007 g Asche = 0.32% — 0.2337 g — 0.0007 g = 0.2330 g Sbst.: 0.3741 g CO_2 , 0.1265 g H_2O .

$C_6H_{10}O_5$ (162.1). Ber. C 44.43, H 6.22. Gef. C 43.80, H 6.08.

Auch hier stimmte die Menge wiedergewonnene Stärke und Triphenylchlor-methan mit der Theorie für eine Mono-triphenylmethyl-stärke überein:

2.03 g Sbst.: 0.85 g Stärke, 1.38 g Triphenyl-chlor-methan. — Ber. 0.81 g Stärke, 1.40 g Triphenyl-chlor-methan.

Darstellung einer Chloracetyl-triphenylmethyl-stärke ergab bei Eiskühlung ein Produkt, dessen Analyse ungefähr auf ein Chloracetyl stimmte:

0.1953 g Sbst.: 0.0631 g AgCl. — Ber. Cl 7.38. Gef. Cl 7.99.

Ein bei Zimmertemperatur (2 Stdn.) hergestelltes Produkt ergab etwas höhere Zahlen:

0.1637 g Sbst.: 0.0654 g AgCl. — Gef. Cl 9.88.

Die Bestimmung der Hydroxyle ergab die folgenden Werte:

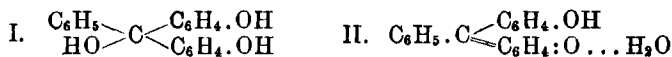
0.2897 g Sbst.: 30 ccm Pyridin, 5 ccm Grignard-Lösung: 37.8 — 5.8 = 32.0 ccm Methan (21°, 747 mm). — Ber. OH 8.4. Gef. OH 7.7.

104. Richard Meyer und Willy Gerloff: Zur Kenntnis der Benzene (II).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 23. Januar 1924).

Vor etwa Jahresfrist¹⁾ haben wir den Nachweis geführt, daß das Benzaurin nicht ein Dioxy-triphenylcarbinol (I) ist, wie sein Entdecker O. Doebner meinte, sondern eine Molekularverbindung des p-Oxy-fuchsons mit Wasser (II). Wir konnten damals einige weitere



Beiträge zur Kenntnis des Benzaurins liefern, die wir inzwischen noch vervollständigt haben. Auch das Resorcin-benzene haben wir in den Kreis der Untersuchung gezogen und möchten im Folgenden über beides kurz berichten.

¹⁾ B. 56, 98 [1923].

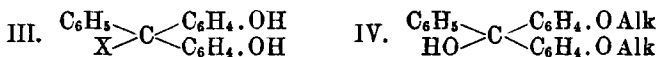
Benzaurin.

Bei der Darstellung und Reinigung des Benzaurins war es aufgefallen, daß das als Nebenprodukt entstandene *p*-Oxy-benzophenon sich nicht mit Bisulfit verbindet. Es wurde deshalb mit dem reinen Körper ein besonderer Versuch gemacht und festgestellt, daß bei längerem Stehen mit konz. Natriumbisulfit-Lösung keine Veränderung eintrat; das zurückbleibende Produkt zeigte den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften des *p*-Oxy-benzophenons.

Eigentümlich ist das Verhalten des Benzaurins gegen Alkalilauge. Es löst sich darin mit intensiv carminroter Farbe, welche aber allmählich, wie schon Doebner bemerkte, verschwindet. Es ist wohl anzunehmen, daß dies auf dem Übergang des Oxy-fuchsons in Dioxy-triphenylcarbinol beruht, und wir erwarteten, beim Ansäuern der farblosen Alkalilösung diesen Körper zu erhalten. Durch Einleiten von Kohlensäure fiel aber das ursprüngliche Benzaurin in roten Flocken wieder aus; das Carbinol konnten wir nicht erhalten, es geht schon durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Alkalilösung in das isomere *p*-Oxy-fuchson-Hydrat über. Danach vollzieht sich hier der umkehrbare Prozeß: Hydrat \rightleftharpoons Carbinol.

Doebner sagt, daß die Farbe der Alkalilösung an der Luft verschwindet, doch hat offenbar die Luft an der Entfärbung keinen Anteil. Wir teilten eine, mit ausgekochter Natronlauge hergestellte alkalische Benzaurin-Lösung in 2 Teile und bedeckten den einen Teil mit Benzin, um die Luft abzuhalten, während der andere unbedeckt blieb. Beide waren genau gleichzeitig, nach etwa einer viertel Stunde entfärbt.

Wir erhielten ferner eine krystallinische Verbindung des Benzaurins mit Natriumbisulfit. Sie ist wenig beständig und zersetzt sich schon beim Liegen an der Luft, wie im Exsiccator über Schwefelsäure oder Chlorcalcium. Daher gaben die Analysen nur annähernde Resultate, doch lassen sie an der Zusammensetzung der Verbindung keinen Zweifel, sie entspricht der Formel III ($X = \text{SO}_3\text{Na}$).



Freie schweflige Säure an das Benzaurin anzulagern gelang nicht. Versuche zur Darstellung eines Oxims, eines Phenyl-hydrasons oder eines Semicarbazons führten nur zu harzigen Produkten, die nicht zur Krystallisation zu bringen waren.

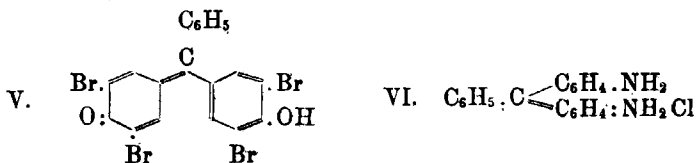
Durch Anlagerung von Blausäure erhielten wir das Cyanhydrin des Benzaurins (III, $X = \text{CN}$), das man auch als Nitril einer Dioxy-triphenylmethan-carbonsäure (III, $X = \text{COOH}$) bezeichnen kann. Aus wäßrigem Alkohol fiel es in farblosen, bei 203—204° schmelzenden Blättchen aus. Eine Reihe von Versuchen, es zu verseifen und dadurch zu der Carbonsäure zu gelangen, schlug fehl. Als wir aber versuchten, das Cyanhydrin nach Schotten-Baumann zu benzoylieren, traten, wie wir erwarteten, an die Stelle der Phenol-Wasserstoffatome zwei Benzoylgruppen ein, zugleich aber wurde die Cyangruppe zur Amidgruppe verseift: das Produkt war das Dibenzooat des Dioxy-triphenylmethan-carbonsäure-amids, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. Es wurde in farblosen Blättchen vom Schmp. 145—146° erhalten.

Dieses Ergebnis ist außerordentlich auffallend gegenüber dem negativen Ausfall der mit dem freien Cyanhydrin angestellten Verseifungsversuche. Um das freie Säure-

amid zu erhalten wurde das Benzoat mit alkohol. Kali gekocht, wodurch aber wieder das ursprüngliche Cyanhydrin erhalten wurde; es waren also die Benzoylgruppen abgespalten, zugleich aber die Amidgruppe wieder in die Cyangruppe übergegangen.

Wir stellten ferner das Diacetat des Cyanhydrins, $\text{NC} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$, dar (Schmp. $140\text{--}141^\circ$) sowie den Äthyl- und Benzyläther des Benzaurins (IV); beide sind farblos und leiten sich, wie das Acetat und Benzoat, vom Dioxy-triphenylcarbinol ab. Bei beiden waren die Ausbeuten gering.

Durch Einwirkung von Brom in Eisessig-Lösung erhielten wir das Tetrabrom-benzaurin, $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_4$, in dunkelroten Krystallen. Seine Konstitution entspricht wohl zweifellos der aufgelösten Formel V. Bei mäßigem Erwärmen spaltet es kein Wasser ab.



Das Natriumsalz des Tetrabrom-benzaurins, $\text{C}_{19}\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}_4\text{Na}$, wurde zunächst in blauen, in Wasser nicht merklich löslichen Flocken erhalten, aus heißem Alkohol in braunen Nadelchen mit grünem Flächenschimmer.

Durch Erhitzen des Benzaurins mit alkohol. Ammoniak erwarteten wir die entsprechende stickstoff-haltige Farbbase zu erhalten. Es erfolgte auch Austausch der Sauerstoffgruppen gegen NH_2 bzw. NH , zugleich aber wirkte das alkohol. Ammoniak reduzierend, unter Bildung des schon von Böttiger²⁾, O. Fischer³⁾ und Doebner⁴⁾ auf andere Weise erhaltenen *p*-Diamino-triphenylmethans, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2$.

Wie schon O. Fischer gefunden, kristallisiert die Base aus Benzol mit 1 Mol. des Kohlenwasserstoffs, sie schmilzt dann bei $105\text{--}106^\circ$; nach Austreibung des Benzols bei 139° .

Um die Reduktion zu vermeiden, haben wir dann das Benzaurin mit konz. wäßrigem Ammoniak erhitzt und erhielten so in der Tat das *p*-Amino-fuchsonimid, welches als Chlorhydrat VI isoliert wurde. Es bildet ein krystallinisches, dem Malachitgrün ähnliches Pulver; auch dieses wurde schon von Doebner⁵⁾ auf anderem Wege dargestellt.

Wir haben dann noch das Benzaurin mit Anilin erhitzt, um es in einen, dem Rosanilinblau entsprechenden Farbstoff überzuführen, ein solcher bildet sich auch, er konnte aber nicht krystallisiert erhalten werden.

Durch Chlorieren geht das Benzaurin in ein gelbes, durch Jodieren in ein dunkelrotes Produkt über; beide waren amorph und gaben bei der Analyse Zahlen, die auf keine einheitlichen Körper wiesen.

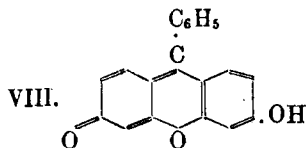
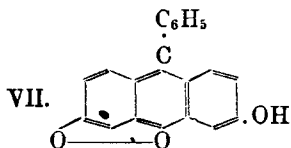
Resorcin-benzein.

Wie das Benzaurin, so wurde auch das Resorcin-benzein von Doebner⁶⁾ dargestellt. Er erhielt es durch Kondensation von 1 Mol. Benzotrichlorid und 2 Mol. Resorcin als einen, besonders durch die grüne Fluorescenz seiner alkalischen Lösungen dem Fluorescein ähnlichen Farbstoff. Auf Grund seiner Analysen erteilte er ihm die komplizierte Formel $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{O}_9$,

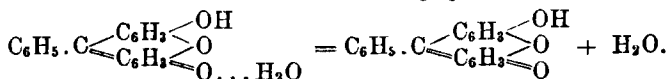
²⁾ B. 11, 276, 840 [1878], 12, 975 [1879], 13, 958 [1880]. ³⁾ A. 206, 147 [1880].

⁴⁾ A. 217, 246 [1882]. ⁵⁾ A. 217, 244 [1882]. ⁶⁾ ebenda, S. 234.

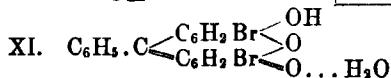
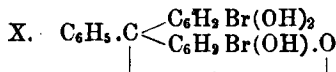
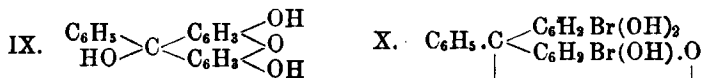
wonach es durch Anhydridbildung aus 2 Mol. Tetraoxy-triphenylcarbinol entstanden sein sollte. Wie aber später F. Kehrman zeigte, wird das Resorcin-benzein nach den von Doebner gemachten Angaben nicht rein erhalten. Das gelang ihm auf andere Weise, und er stellte dann durch Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung für den Körper die einfache Formel $C_{19}H_{12}O_3$ fest⁷⁾. Seine Konstitution drückte er durch die *o*-chinoide Formel VII aus⁸⁾, welcher die *p*-chinoide Formel VIII entspricht.



Kehrman hat das Resorcin-benzein zur Analyse bei 140° getrocknet. Da das Benzaurin bei 110–120° aus dem wasserhaltigen in den wasserfreien Zustand übergeht, so schien es uns von Interesse, auch das Verhalten des Resorcin-benzeins beim Erwärmen näher zu prüfen. Der Versuch ergab eine vollkommene Analogie der beiden Körper: Die Analyse des im Vakuum-Exsiccator getrockneten Resorcin-benzeins führte zu der Formel $C_{19}H_{14}O_4$; bei 140° verlor es 1 Mol. H_2O , und die Analyse des Rückstandes ergab, in Übereinstimmung mit Kehrman, die Formel $C_{19}H_{12}O_3$. Der Übergang der einen in die andere Verbindung gestaltet sich wie folgt:



Eine Verbindung des Resorcin-benzeins mit Natriumbisulfid, ebenso wie ein Acetat konnte Doebner nicht erhalten; ein Benzoat darzustellen hat er nicht versucht, offenbar weil damals die Schotten-Baumannsche Benzoylierungsmethode noch nicht bekannt war. Auch uns gelang es nicht, Bisulfid an das Resorcin-benzein anzulagern; dagegen erhielten wir sowohl ein Diacetat wie ein Dibenzoat, welche sich beide von dem hypothetischen Carbinol IX ableiten.



Versuche zur Darstellung eines Cyanhydrins waren ohne Erfolg. Es ist auffallend, daß manche Reaktionen, welche das Benzaurin so leicht eingeht, beim Resorcin-benzein versagen.

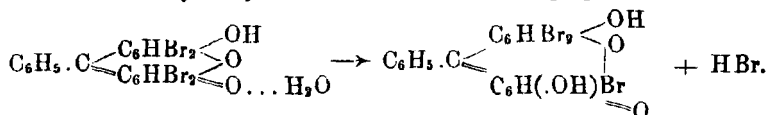
Durch Bromieren des Resorcin-benzeins erhielt Doebner eine rote Verbindung, welche eine täuschende Ähnlichkeit mit dem Eosin besitzt, Wolle und Seide echt färbt und ein Spektrum gibt, das dem des Eosins sehr nahe kommt⁹⁾. Auf Grund seiner Analyse erteilte er ihr die Formel $C_{32}H_{22}O_9Br_3$ oder $C_{19}H_{10}O_4Br_4$. Später studierte G. Cohn¹⁰⁾ die Bromierung des Resorcin-benzeins; er erhielt je nach den Umständen ein Di-, ein Tetra- und ein Pentabrom-resorcin-benzein, deren Analysen die

⁷⁾ B. 42, 873 [1909]; A. 372, 352 [1910]. ⁸⁾ ebenda, S. 294.

⁹⁾ a. a. O., S. 236. ¹⁰⁾ J. pr. [2] 48, 387 [1893].

Formeln $C_{19}H_{13}O_4Br_2$, $C_{19}H_{10}O_4Br_4$ und $C_{18}H_9O_4Br_3$ ergaben. Ihre Konstitution drückte er durch Formeln wie X aus.

Da uns diese Formulierung wegen des fehlenden Pyron-Ringes unwahrscheinlich war, haben wir die Versuche Cohns nachgeprüft. Das Ergebnis war eine Bestätigung seiner tatsächlichen Angaben: Wir erhielten je nach den Versuchsbedingungen die drei Körper mit den von ihm beobachteten Eigenschaften, einschließlich der empirischen Zusammensetzung. Die Konstitution erwies sich entsprechend den Formeln wie XI. Die Richtigkeit dieser Ansicht ergab sich aus dem Verhalten der drei Verbindungen bei mäßigem Erwärmen. Das Dibrom-benzein (XI) spaltete dabei 1 Mol. Wasser ab und ging in die wasserfreie Verbindung $C_{19}H_{10}O_3Br_2$ über. Die Tetra- und Pentabrom-Verbindungen gaben unter denselben Umständen je 1 Mol. Bromwasserstoff ab. Dabei tritt vermutlich ein in *o*-Stellung zum Chinon-Sauerstoff stehendes Br-Atom mit einem H-Atom des Hydratwassers aus, und das verbleibende Hydroxyl nimmt den Platz des abgespaltenen Broms ein:



Die Stellung der Br-Atome wurde nicht experimentell bestimmt, sie entspricht aber wohl beim Tetrabrom-resorcin-benzein nach bekannten Analogien der Formel V; bei der Dibromverbindung bleibt es zweifelhaft, ob die beiden Bromatome in 2.7 oder in 4.5 stehen. Das fünfte Br-Atom der Pentabromverbindung steht wohl im dritten Benzolkern, in Parastellung zum Methan-Kohlenstoff.

Es kann auffallen, daß die drei bromierten Resorcin-benzeine Wasser binden wie Benzaurin und Resorcin-benzein, während das Tetrabrom-benzaurin nur als Anhydrid bekannt ist.

Durch Behandeln des Resorcin-benzeins mit kalter rauchender Salpetersäure erhielt G. Cohn¹¹⁾ ein Dinitro-resorcin-benzein, dem er eine Formel analog den Bromverbindungen zuschrieb. — Wir erhielten durch gelindes Erwärmen mit konz. Salpetersäure ein Produkt, das nach passender Reinigung ein kristallinisches, leuchtend rotes Pulver bildete, und dessen Analyse auf die Formel $C_{19}H_{11}O_{10}N_2$ führte. Hiernach konnte der Körper entweder das Hydrat eines Trinitro-resorcin-benzeins oder ein Nitrat des Dinitro-resorcin-benzeins sein. Der Versuch entschied für letzteres. Schon durch schwaches Erwärmen mit wäßriger Kalilauge wurde 1 Mol. Salpetersäure abgespalten, unter Zurücklassung der wasserfreien Dinitroverbindung $C_{19}H_{10}O_7N_2$.

Über eine weitere, im Gange befindliche Untersuchung der Benzeine soll später berichtet werden.

Beschreibung der Versuche¹²⁾.

Natriumbisulfid-Verbindung des Benzaurins: 0.2610, 0.3415, 0.2556, 0.1806 g Sbst.: 0.0633, 0.0815, 0.0420, 0.0296 g Na_2SO_4 .

$C_{19}H_{15}O_2 \cdot SO_3Na$. Ber. Na 6.08. Gef. Na 7.86, 7.74, 5.33, 5.31. Gef. Na Mittel 6.61.

¹¹⁾ B. 26, 2064 [1893]; J. pr. [2] 48, 394 [1893].

¹²⁾ Berichtigung zur ersten Abhandlung, B. 56, 104 [1923]. Bei den Analysen des Benzaurin-Chlorhydrates sind durch ein Versehen die beiden Werte für Chlorsilber irrtümlich angegeben. Die richtigen Zahlen sind 0.0510 g AgCl und 0.0639 g AgCl. Die Endzahlen 11.18 und 11.57 Cl bleiben davon unberührt. Ber. Cl 11.42.

Cyanhydrin des Benzaurins: Benzaurin wurde in Natronlauge gelöst und unter Erwärmen festes Cyankalium dazugegeben, bis die Lösung entfärbt war; darauf mit Wasser verdünnt und durch Säure das Cyanhydrin ausgefällt. Beim Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol fiel es ölig aus und erstarrte erst nach einigen Tagen. Farblose Blättchen, Schmp. 203—204°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol, schwer in Chloroform.

0.1604, 0.1572 g Sbst.: 0.4682, 0.4611 g CO₂, 0.0737, 0.0742 g H₂O. — 0.1062 g Sbst.: 4.4 ccm N (17°, 762 mm).

C₂₀H₁₅O₂N. Ber. C 79.74, H 4.99, N 4.65. Gef. C 79.61, 80.00, H 5.14, 5.25, N 4.85.

Zur Verseifung des Cyanhydrins wurden 8 Versuche unter den verschiedensten Bedingungen angestellt. Mit Ausnahme von einem, der zur Verkohlung führte, lieferten sie sämtlich unverändertes Cyanhydrin zurück. Sie sind in der Dissertation Gerloff (Braunschweig 1923) ausführlich beschrieben.

Acetylierung des Cyanhydrins: Das Cyanhydrin wurde mit Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat behandelt und das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Kochen mit Wasser fortgeschafft. Nach dem Erkalten filtriert und der Rückstand aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. Farblose Krystalle, Schmp. 140—141°; in der Wärme leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig.

0.1600 g Sbst.: 0.4388 g CO₂, 0.0705 g H₂O. — 0.1474 g Sbst.: 5.1 ccm N (19°, 748 mm).

C₂₀H₁₃O₂N(C₂H₃O)₂. Ber. C 74.80, H 4.94, N 3.64. Gef. C 74.80, H 4.93, N 3.95.

Benzoylieren des Cyanhydrins: Das Cyanhydrin wurde in verd. Natronlauge gelöst, Benzoylchlorid hinzugegeben und schwach erwärmt. Am folgenden Tage wurde abfiltriert und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Nach dem Erkalten der alkohol. Lösung schied sich das Benzoat des Dioxy-triphenylmethan-carbonsäure-amids in farblosen Blättchen ab, Schmp. 145—146°. In Alkali unlöslich; in der Wärme leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzin; löslich in Benzol und Chloroform.

0.1290, 0.1197 g. Sbst.: 0.3650, 0.3410 g CO₂, 0.0502, 0.0482 g H₂O. — 0.1190 g Sbst.: 2.9 ccm N (19°, 757 mm).

C₂₀H₁₅O₃N(C₇H₅O)₂. Ber. C 77.42, H 4.74, N 2.66. Gef. C 77.17, 77.69, H 4.32, 4.18, N 2.81.

Um das freie Säure-amid zu erhalten, wurde das Benzoat mit alkohol. Kali gekocht, bis sich alles gelöst hatte, darauf mit verd. Salzsäure gefällt und aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. Es wurde wieder Cyanhydrin gewonnen, wie durch den Schmelzpunkt des Produktes, sowie durch den der Mischung mit dem Cyanhydrin erwiesen wurde.

Tetrabrom-benzaurin: Benzaurin wurde in Eisessig gelöst und die für 8 Atome berechnete Menge Brom eingetragen; als Halogenüberträger diente etwas Eisen in Form von Drehspänen. Die Flüssigkeit erwärmte sich stark, und nach einiger Zeit fiel das bromierte Benzaurin in dunkelroten Krystallen aus. Ein Schmelzpunkt war nicht zu ermitteln. Bei einigen Versuchen fiel das Produkt amorph aus; in diesem Falle wurde es aus heißem Nitro-benzol krystallinisch erhalten. Unter dem Mikroskop zeigte es sich in anscheinend monoklinen Prismen. Das Tetrabrom-benzaurin ist in Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol, Toluol, Chloroform wenig löslich, in Benzin unlöslich, leicht löslich aber in heißem Nitro-benzol. Beim Erhitzen spaltet es kein Wasser ab.

0.1881, 0.1370 g Sbst.: 0.2687, 0.1928 g CO₂, 0.0303, 0.0198 g H₂O. — 0.1178, 0.1461, 0.1381 g Sbst.: 0.1496, 0.1856, 0.1750 g Ag Br.

C₁₉H₁₀O₂Br₄. Ber. C 38.64, H 1.70, Br 54.23.

Gef. » 38.96, 38.38, » 1.80, 1.62, » 54.04, 54.05, 53.93.

Tetrabrom-benzaurin-Natrium: Wurde das bromierte Benzaurin mit verd. Natronlauge behandelt, so bildete sich eine gelbliche Lösung, zugleich setzten sich blaue Flocken ab. Sie wurden abfiltriert, mit kaltem

Wasser gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Braune Nadeln mit grünem Flächenschimmer. Kein Schmelzpunkt.

0.0956, 0.1857 g Sbst.: 0.0158, 0.0307 g Na Br.

$C_{19}H_9O_2Br_4Na$. Ber. Na 3.76. Gef. Na 3.69, 3.69.

Benzaurin-diäthyläther: Benzaurin in verd. Natronlauge gelöst und die berechnete Menge Diäthylsulfat hinzugesetzt. Durch Erwärmen und Umschütteln kam die Reaktion in Gang. Nachdem die wäßrige Flüssigkeit von dem Öl abgegossen war, wurde dieses durch Wasserdampf-Destillation von flüchtigen Beimengungen befreit, das zurückbleibende zähflüssige Harz in Benzol gelöst und daraus durch oftmaliges Umkrystallisieren rein erhalten, Schmp. 75—76°. Ausbeute gering. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Äther, Chloroform, Benzol, Benzin.

0.0682 g Sbst.: 0.1980 g CO_2 , 0.0412 g H_2O .

$C_{19}H_{14}O_3(C_2H_5)_2$. Ber. C 79.31, H 6.90. Gef. C 79.18, H 6.76.

Benzaurin-dibenzyläther: 7 g Benzaurin wurden in alkohol. Kalilauge gelöst und mit 15 g Benzylchlorid 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten das entstandene Chlorkalium abgenutscht und überschüssiges Benzylchlorid mit Wasserdampf abgetrieben. Von dem zähen harzigen Rückstand wurde die wäßrige Flüssigkeit abgegossen, und nach oftmaligem Umkrystallisieren aus Benzol schließlich eine kleine Menge des reinen Äthers erhalten, Schmp. 110°. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Chloroform, Benzol, Benzin.

0.0676 g Sbst.: 0.2072 g CO_2 , 0.0378 g H_2O .

$C_{19}H_{14}O_3(C_7H_7)_2$. Ber. C 83.90, H 5.93. Gef. C 83.59, H 6.26.

p-Diamino-triphenylmethan: Benzaurin mit alkohol. Ammoniak 16 Stdn. im Rohr auf 140—150° erhitzt, der Rohrinhalt mit Wasser versetzt, der Alkohol verjagt und Salzsäure hinzugegeben; darauf filtriert und mit Alkali gefällt, schließlich aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Die so erhaltene Verbindung mit Benzol schmilzt bei 105—106°; durch Erhitzen auf dem Wasserbade im Vakuum verliert sie das Benzol und schmilzt dann bei 139°.

Analyse der benzol-haltigen Base. 0.1107 g Sbst.: 7.8 ccm N (14°, 760 mm).

$C_{19}H_{18}N_2 + C_6H_6$. Ber. N 7.95. Gef. N 8.31.

Analyse der benzol-freien Base. 0.1043 g Sbst.: 0.3169 g CO_2 , 0.0628 g H_2O .

$C_{19}H_{18}N_2$. Ber. C 83.21, H 6.56. Gef. C 82.87, H 6.73.

p-Amino-fuchson-imid-Chlorhydrat: Benzaurin wurde mit konz. wäßrigem Ammoniak im Rohr 10 Stdn. auf 120—130° erhitzt, der Rohrinhalt in verd. Salzsäure gelöst und nach dem Filtrieren mit Natronlauge gefällt; der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen, in Aceton gelöst, darauf Wasser und verd. Salzsäure zugefügt, mit Chlornatrium ausgesalzen, schließlich mit wenig Wasser ausgewaschen. Krystallinisches Pulver vom Aussehen des Malachitgrüns.

0.1780 g Sbst.: 0.4798 g CO_2 , 0.0892 g H_2O . — 0.1018 g Sbst.: 8.2 ccm N (14°, 758 mm).

$C_{19}H_{17}N_2Cl$. Ber. C 73.92, H 5.51, N 9.08. Gef. C 73.51, H 5.61, N 9.47.

Das Resorcin-benzen stellten wir nach Doebner dar durch Erhitzen von Benzotrichlorid und Resorcin auf 180—190°, und reinigten es nach dem Verfahren von Kehrman über das Chlorhydrat. Daß der Zweck erreicht war, zeigte die gleichfalls von Kehrman angegebene Probe. Die Suspension des Farbstoffs in Alkohol wurde auf Zusatz von etwas konz. Salzsäure rein goldgelb und schied nach einiger Zeit rein gelbe Krystalle ab. Auch den Schmelzpunkt des aus dem Chlorhydrat abgeschiedenen Re-

sorcin-benzeins fanden wir in Übereinstimmung mit Kehrman n. bei 333° (auf Woodscher Legierung).

Analyse des im Vakuum-Exsiccator getrockneten Resorcin-benzeins. 0.1261 g Sbst.: 0.3452 g CO₂, 0.0537 g H₂O.

C₁₉H₁₄O₄. Ber. C 74.48, H 4.61. Gef. C 74.66, H 4.76.

Abspaltung von Wasser. 0.1506 g Sbst. wurden auf 140° bis zum konstanten Gewicht erhitzt, was in 4 Stdn. erreicht war. Gewichtsverlust 0.0093 g.

Analyse des Rückstandes. 0.1282 g Sbst.: 0.3717 g CO₂, 0.0490 g H₂O.

C₁₉H₁₄O₄ — H₂O. Ber. H₂O 5.88. Gef. H₂O 6.17.

C₁₉H₁₂O₃. Ber. C 79.17, H 4.17. Gef. C 79.07, H 4.28.

Resorcin-benzein-diacetat: Wie Doebner, so erhielten auch wir auf die gewohnte Art kein Acetat; doch gelang es schließlich durch längeres Erwärmen des Benzins mit Essigsäure-anhydrid, dem einige Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt waren. Nach dem Verkochen des Essigsäure-anhydrids mit Wasser schied sich das Acetat zunächst als Öl ab. Es wurde nach dem Erkalten in Eisessig gelöst, die Lösung mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit Wasser gefällt; darauf das noch nicht reine Produkt in Alkohol gelöst, nochmals mit Tierkohle gekocht und filtriert. Nachdem es wieder mit Wasser ausgefällt war, wurde es aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Darauf bildete es gelblich gefärbte Nadeln, die sich in Alkohol, Eisessig, Benzol, schwerer in Benzin lösten, Schmp. 145°.

0.1464 g Sbst.: 0.3806 g CO₂, 0.0630 g H₂O. — 0.0254 g Sbst.: 0.1050 g Campher, Δ = 24°.

C₁₉H₁₂O₄(C₂H₅O)₂. Ber. C 70.77, H 4.62, M 390. Gef. C 70.80, H 4.81, M 404.

Resorcin-benzein-dibenzoat: Resorcin-benzein wurde in verd. Natronlauge gelöst und nach Zugabe von Benzoylchlorid geschüttelt. Nach Entfärbung der Lösung wurde die wäßrige Flüssigkeit abgossen und das ölige Reaktionsprodukt mehrmals mit verd. Natronlauge, darauf mit Wasser durchgeschüttelt. Nun wurde es in Alkohol gelöst und nach Zusatz von Tierkohle gekocht, filtriert und mit Wasser ausgefällt. Durch nochmalige Wiederholung der letzten Operation wurde es schließlich aus verd. Alkohol krystallinisch erhalten. Farblose Nadeln, löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, schwerer in Benzin. Schmp. 152°.

0.1338 g Sbst.: 0.3772 g CO₂, 0.0532 g H₂O. — 0.0124 g Sbst.: 0.0666 g Campher, Δ = 14°.

C₁₉H₁₂O₄(C₇H₅O)₂. Ber. C 77.04, H 4.28, M 514. Gef. C 76.89, H 4.45, M 532.

Dibrom-resorcin-benzein: Resorcin-benzein wurde in Eisessig suspendiert und nach Cohn einige Tropfen konz. Bromwasserstoffsäure hinzugefügt, wodurch eine klare Lösung erzielt wurde; darauf die für 4 At. berechnete Menge Brom, gelöst in dem 2—3-fachen Volum Eisessig, schnell unter stetem Umrühren hinzugefügt. Nach einiger Zeit schied sich ein rotgelbes, fein krystallinisches Pulver aus, das aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert wurde. Es hatte die von Cohn angegebenen Eigenschaften.

0.1375 g Sbst.: 0.2481 g CO₂, 0.0296 g H₂O. — 0.1390 g Sbst.: 0.1123 g Ag Br.

C₁₉H₁₂O₄Br₂. Ber. C 49.16, H 2.59, Br 34.45. Gef. C 49.21, H 2.41, Br 34.38.

Durch 5-stdg. Erhitzen auf 140—150° spaltete das Dibrom-resorcin-benzein 1 Mol. Wasser ab.

0.1508 g Sbst.: 0.0051 g Gew.-Verlust.

C₁₉H₁₂O₄Br₂ — H₂O. Ber. H₂O 3.88. Gef. H₂O 3.38.

Analyse des Rückstandes. 0.1457 g Sbst.: 0.1221 g Ag Br.

C₁₉H₁₀O₃Br₂. Ber. Br 35.85. Gef. Br 35.66.

Tetrabrom-resorcin-benzein: 2 g Resorcin-benzein wurden in 20—25 ccm Eisessig suspendiert und durch Zugabe von 0.5 ccm konz. Bromwasserstoffsäure in Lösung gebracht; darauf 1.33 ccm Brom, gelöst in ca. 4 ccm Eisessig, hinzugefügt. Nach dem Erkalten krystallisierte das Tetrabrombenzein aus, es besaß die von Cohn angegebenen Eigenschaften.

0.1574 g Sbst.: 0.2120 g CO₂, 0.0248 g H₂O. — 0.1458 g Sbst.: 0.1768 g Ag Br.

C₁₉H₁₀O₄Br₄. Ber. C 36.68, H 1.61, Br 51.42. Gef. C 36.73, H 1.76, Br 51.60.

Abspaltung von 1 Mol. HBr durch 5-stdg. Erhitzen auf 140—150°.

0.1834 g Sbst.: 0.0237 g Gew.-Verlust.

$C_{19}H_{10}O_4Br_4 - HBr$. Ber. HBr 13.01. Gef. HBr 12.92.

Wäre, statt 1 Mol. HBr, 1 Mol. H_2O abgespalten, so würde sich der Gewichtsverlust zu 2.90% berechnen.

Analyse des Rückstandes. 0.1597 g Sbst.: 0.1669 g AgBr.

$C_{19}H_9O_4Br_3$. Ber. Br 44.33. Gef. Br 44.46.

Die Abspaltung von 1 Mol. HBr konnte auch durch Kalilauge bewirkt und quantitativ bestimmt werden. Zu diesem Zwecke wurde eine gewogene Menge Tetrabrom-resorcin-benzein mit mäßig starker, halogenfreier Kalilauge gelinde erwärmt, darauf die Lösung mit Salpetersäure angesäuert und nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Rückstandes mit Silbernitrat gefällt.

0.1604 g Sbst.: 0.0500 g AgBr. — Ber. HBr 13.01. Gef. HBr 13.44.

Pentabrom-resorcin-benzein: Tetrabrom-resorcin-benzein wurde mit der 10-fachen Menge Eisessig und einem Überschuß von Brom längere Zeit gekocht. Allmählich trat Lösung ein, aus der sich beim Erkalten das Pentabrom-resorcin-benzein in braunen Nadeln ausschied. Dasselbe Produkt entsteht auch direkt aus Resorcin-benzein durch Kochen seiner Eisessig-Lösung mit einem großen Überschuß an Brom.

0.1397 g Sbst.: 0.1658 g CO_2 , 0.0187 g H_2O . — 0.1262 g Sbst.: 0.1696 g AgBr.

$C_{19}H_9O_4Br_5$. Ber. C 32.55, H 1.29, Br 57.03. Gef. C 32.37, H 1.50, Br 57.19.

Durch Erhitzen des Pentabrom-resorcin-benzeins auf 140—150° wird HBr abgespalten, was qualitativ nachgewiesen wurde. Quantitativ ließ sich der Versuch nicht durchführen, weil der Körper bei dieser Temperatur schon stark sublimierte. Dabei verlor aber die braune Substanz die krystallinische Struktur und ging in ein amorphes Pulver über, dessen Br-Gehalt die Abspaltung von 1 Mol. HBr bestätigte.

0.1376 g Sbst.: 0.1670 g AgBr. — $C_{19}H_8O_4Br_4$. Ber. Br 51.58. Gef. Br 51.65.

Pentabrom-resorcin-benzein-Natrium: Die Pentabrom-Verbindung wurde mit verd. Natronlauge mäßig erwärmt, die Lösung färbte sich etwas gelblich, der größte Teil des entstandenen Natriumsalzes setzte sich aber in dunklen Flocken ab. Sie wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus heißem Alkohol krystallinisch erhalten. Braunrote Nadeln mit grünem Flächenschimmer, leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Wasser.

0.0350 g Sbst. gaben beim Glühen an der Luft und Abrauchen mit konz. HBr 0.0050 g Na Br.

$C_{19}H_8O_3Br_5Na$. Ber. Na 3.26. Gef. Na 3.19.

Dinitro-resorcin-benzein-Nitrat: 1g Resorcin-benzein wurde mit 5g Salpetersäure (D. 1.4) auf dem Wasserbade erwärmt, wodurch es sich allmählich mit rubinroter Farbe löste. Nach dem Filtrieren durch Glaswolle wurde das Filtrat in Wasser gegossen, der ausfallende flockige Niederschlag abfiltriert und zur Reinigung mit Eisessig erhitzt; nach dem Erkalten wurde wieder filtriert. Der Rückstand bildete ein leuchtend rotes, krystallinisches Pulver, das beim Erhitzen unter Feuererscheinung verpuffte. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Benzin.

0.1656, 0.1486 g Sbst.: 0.3136, 0.2802 g CO_2 , 0.0392, 0.0312 g H_2O . — 0.1552 g Sbst.: 13.3 ccm N (19°, 753 mm).

$C_{19}H_{11}O_{10}N_3$. Ber. C 51.70, H 2.49, N 9.52.

Gef. » 51.65, 51.42, » 2.65, 2.35, » 9.93.

Durch schwaches Erwärmen mit wäßriger Kalilauge löste sich der Körper; aus der Lösung wurde dann das Dinitro-resorcin-benzein mit verd. Schwefelsäure ausgefällt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Rotbraunes Pulver.

0.1474 g Sbst.: 10.0 ccm N (19°, 741 mm). — $C_{19}H_{10}O_7N_2$. Ber. N 7.41. Gef. N 7.73.