

Über die Bestandtheile des Corallins.

(Schluss.)

Von Carl Zulkowsky.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1882.)

Aurin und Brom.

In meinen früheren Abhandlungen über das Corallin¹ habe ich angezeigt, dass ich die Einwirkung des Broms auf Aurin gründlicher zu studiren gedenke, nachdem vorläufige in dieser Richtung angestellte Versuche den Vorgang als einen complicirten erscheinen liessen und mit den Resultaten mehrerer Forscher nicht im Einklange standen.

Dale und Schorlemmer² führen an, dass reines Tetra-bromaurin leicht auf folgende Weise erhalten werden könne, indem man zu einem Gemische von Eisessig mit überschüssigem Brom eine heiss gesättigte Lösung von Aurin in Eisessig giesst. Man soll eine vollkommen klare Flüssigkeit erhalten, aus der sich erst nach einigen Stunden Krystalle ausscheiden, deren Menge einige Tage zunimmt.

Die Mutterlauge enthält angeblich neben freiem Brom und Bromwasserstoff nur eine sehr geringe Menge fester Substanz.

Die beiden Chemiker haben das erhaltene Product nicht vollständig untersucht, sondern nur den Bromgehalt bestimmt, der nun in der That mit dem berechneten übereinstimmt.

Ich habe bei allen meinen Versuchen wahrgenommen, dass die Bromirung des Aurins niemals so glatt verlief und es gelang mir niemals, den Process auf die Bildung einer einzigen Verbindung einzuschränken.

¹ Sitzungsber. d. k. Akademie, LXXX. und LXXXII. Bd. Liebigs Annalen, 202. Bd., p. 211.

² Liebigs Annalen. 196. Bd., p. 81.

Anfangs operirte ich in der Weise, dass ich Brom einer Eisessiglösung des Aurins zufügte, später wurde das umgekehrte Verfahren, wie es obige Chemiker angeben, eingeschlagen. Es wurden ausserdem die Concentrationsverhältnisse mannigfach abgeändert, die Flüssigkeiten gekühlt u. s. w., nichtsdestoweniger erhielt ich stets zwei Substanzen, von welchen die zuerst auskrystallisirte aus bronzefarbigem Krystallen bestand. Die zweite tritt später, bald in geringerer, bald in grösserer Menge auf, und besteht aus farblosen oder höchstens röthlich gefärbten schuppigen Krystallen.

Es ist sehr schwer, diese beiden Substanzen unvermischt zu erhalten, und eine Reinigung derselben ist theils in Folge leichter Zersetzbarkeit, theils wegen deren Schwerlöslichkeit kaum möglich.

Das beste Mittel, diese Substanzen möglichst unvermischt zu erhalten, besteht darin, keine concentrirten Lösungen anzuwenden und die Krystallisation in mehrere Fractionen zu scheiden.

Die erste ergibt nun das gefärbte und die letzte Fraction das ungefärbte Präparat so rein als dies unter diesen Umständen überhaupt möglich ist.

Die chemische Zusammensetzung der Krystalle erster Fraction entsprach niemals dem erhofften Tetrabromaurin und zeigte bei Präparaten verschiedener Abstammung solche Differenzen, dass an der Reinheit derselben gezweifelt werden musste.

So z. B. lieferte die Analyse dreier im Vacuum bei Zimmertemperatur getrockneter Präparate folgende Ergebnisse:

| | a | b | c | Die Formel $C_{19}H_{10}Br_4O_3$ verlangt |
|---------|-------|-------|-------|--|
| C . . . | 28·52 | 28·04 | 28·26 | 37·62 |
| H . . . | 1·36 | 1·45 | 1·55 | 1·65 |
| Br . . | 64·27 | 62·54 | 63·75 | 52·80. |

Wie man sieht, ist der Bromgehalt weit höher als der des Tetrabromaurins und es haben auch Dale und Schorlemmer solche höher bromirte Producte erhalten, die jedoch nicht weiter untersucht wurden.

Um eine bessere Übereinstimmung in der chemischen Zusammensetzung zu erzielen, versuchte ich diese Bromver-

bindung durch Umkrystallisiren zu reinigen, worauf ich jedoch sehr bald verzichten musste.

Es fehlt zur Zeit an einem für dieselbe indifferenten Lösungsmittel, denn Eisessig, Wasser und Alkohol wirken chemisch ein. Schon die Bromirung wird durch die gleichzeitige Einwirkung der Essigsäure, des Wassers der Letzteren und des gebildeten Bromwasserstoffs stark beeinflusst. Behandelt man die Verbindung mit heissem Alkohol, so löst sich dieselbe mit gelber Farbe aber in höchst geringer Menge auf. Versucht man diesen Körper in kochendem Eisessig zu lösen, in welchem derselbe bei weitem löslicher ist, so erscheint die Flüssigkeit anfänglich roth, wird aber während des Erhitzens auffallend licht, was offenbar auf eine Zersetzung hindeutet. In der That erhielt ich beim Stehen der Eisessiglösung nicht mehr die ursprünglichen, sondern farblose Krystalle, die allem Anscheine nach denjenigen Körper darstellen, der bei der Bromirung des Aurins später auskrystallisirt.

Das Verhalten der bronzefarbigten Bromverbindung spricht dafür, dass dieselbe ein Bromhydrat des Bromaurins sei. Erhitzt man nämlich dieselbe im Vacuum bei 100°C. , so nimmt dieselbe fortwährend am Gewichte ab, wobei sich beim Öffnen des Trockenapparates ein deutlicher Geruch nach Bromwasserstoff wahrnehmen lässt. Bei der Temperatur des siedenden Fuselöles erfolgt die Gewichtsabnahme rascher und wird schliesslich constant. Das Maximum des Gewichtsverlustes entsprach bei zwei Versuchen $13\cdot01$ und $12\cdot79\%$.

Dale und Schorlemmer machten die Beobachtung, dass Aurin mit Säuren salzartige Verbindungen liefere und dass unter Anderem das Chlorhydrat Salzsäure an Wasser abzugeben vermag. Ich habe diese Beobachtung auch beim Methylaurin und den durch Bromirung der beiden Aurine erhaltenen Producten gemacht.

Obige Bromverbindung wurde daher auf dem Filter mit kochendem Wasser behandelt, wobei Bromwasserstoff in das Waschwasser überging. Das Filtrat zeigte eine gelbe Färbung, so lange die Zersetzung währte; war der Rückstand erschöpft, so nahm das Waschwasser eine blossrothviolette Färbung an.

Auf diese Weise liess sich der Bromverbindung $12\cdot04\%$ Bromwasserstoff entziehen.

Diese Versuche wurden durch die Analyse der vom Bromwasserstoff befreiten Rückstände vervollständigt, welche folgende Zahlen ergab:

| | C | H | Br |
|-----------------------------|-------|------|--------|
| Erhitzter Rückstand | 31·50 | 1·15 | 62·60 |
| Gewaschener Rückstand. | 31·09 | 1·39 | 60·64 |
| „ „ . | 31·64 | 1·29 | 58·95. |

Die Resultate dieser Analyse zeigen leider zu wenig Übereinstimmung und lassen keine verlässliche Deutung zu.

Wenn man das gewaschene Präparat mit Weingeist wiederholt auskocht, so nimmt derselbe anfänglich eine gelbe Färbung an, die späteren Auszüge aber erscheinen rothviolett. Eine solche mit Weingeist ausgekochte Substanz ergab eine constante Zusammensetzung, so dass die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein eines einzigen chemischen Individuums vorlag.

Die Elementaranalyse derselben ergab bei zwei Präparaten verschiedener Abstammung:

| | a | b |
|--------------|-------|--------|
| C | 32·87 | 32·40 |
| H | 1·99 | 1·86 |
| Br | 56·10 | 56·11. |

Die Veränderungen, die das ursprüngliche Bromproduct durch Erhitzung, durch Behandlung mit heissem Wasser und heissem Weingeist erleidet, bestehen sonach in einer Entziehung von Brom als Bromwasserstoff; aber wenn ein wasserhaltiges Medium hiebei im Spiele ist, so werden, allem Anscheine nach, gleichzeitig die Elemente des Wassers aufgenommen. Berechnet man für die im Vorhergehenden angeführten Präparate die Mengen von Wasserstoff, Brom und Sauerstoff auf 100 Theile Kohlenstoff, so resultiren folgende Zahlen:

| | H | Br | O |
|--|------|-------|-------|
| Erhitzter Rückstand | 3·65 | 198·7 | 15·1 |
| Mit heissem Wasser gewaschen; als Mittel | 4·27 | 190·6 | 23·9 |
| Mit Weingeist ausgekocht; als Mittel | 5·89 | 171·9 | 28·8. |

Daraus ergibt sich ganz deutlich die Zunahme an Wasserstoff und Sauerstoff.

Aus allen diesen Thatsachen scheint hervorzugehen, dass bei der Bromirung des Aurins zunächst ein Bromderivat resultirt, welches ein bromwasserstoffsäures Salz darstellt, dessen chemische Zusammensetzung wohl noch zweifelhaft ist, sich jedoch am meisten der Formel $C_{19}H_{10}Br_4O_3, 2HBr$ nähert, wie dies aus folgender Zusammenstellung erhellt.

Die mittlere Zusammensetzung der Eingangs erwähnten und mit a, b und c bezeichneten Präparate ist folgende:

| | | Die Formel $B_{19}H_{10}Br_4O_3, 2HBr$ verlangt |
|--------------|-------|--|
| C | 28·27 | 29·68 |
| H | 1·45 | 1·56 |
| Br | 62·50 | 62·50. |

Diejenige Substanz, welche aus diesem Präparate durch Behandlung mit kochendem Wasser und kochendem Weingeist hervorgeht, zeigte eine Zusammensetzung, welche mit der Formel $C_{19}H_{10}Br_4O_3, HBr, H_2O$ sehr gut übereinstimmt. Die gut übereinstimmenden Analysen zweier Präparate ergaben nach dem Vorhergehenden im Durchschnitt:

| | | $C_{19}H_{10}Br_4O_3, HBr, H_2O$ verlangt |
|--------------|-------|--|
| C | 32·63 | 32·34 |
| H | 1·92 | 1·84 |
| Br | 56·10 | 56·73. |

Diese Formeln sind selbstverständlich keine endgiltigen sondern nur ein beiläufiger Ausdruck der vorhin angeführten Thatsachen, welche ausserdem den Umstand berücksichtigen, dass nach den bisherigen Arbeiten in den Triphenylmethan-Abkömmlingen nur vier Atome Wasserstoff durch Brom ersetzbar seien; wodurch das fünfte Bromatom als Bromwasserstoff angeführt erscheint.

Wird das bromwasserstoffsäure Salz des Bromaurins im Alkohol vertheilt und etwas Ätzkali zugesetzt, so löst sich Ersteres sofort mit fuchsinrother Farbe zu einer ganz klaren Flüssigkeit, die jedoch sehr bald trübe wird und Krystalle in grosser Menge absetzt. Dieselben stellen im getrockneten Zustande

ein bronzefarbiges Pulver dar, das sich im Wasser sehr leicht mit violetter Farbe löst und eine Kaliumverbindung des Bromaurins darstellt.

Die Entstehung einer solchen salzartigen Verbindung erinnert an das Tetrabromfluoresceïn, welches mit Alkalien ebenfalls Verbindungen liefert.

Die Elementaranalyse obigen Kalisalzes ergab keine solche Übereinstimmung, die zur Aufstellung einer Formel berechtigt; es bleibt daher die Zusammensetzung dieser Verbindung einstweilen in Frage gestellt.¹

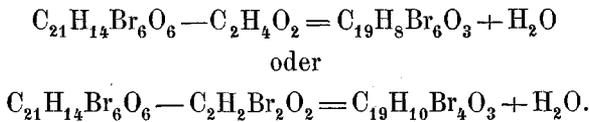
Der zweite und zwar farblose Körper, der bei der Bromirung des Aurins gebildet wird und in den späteren Fractionen der Krystallisation auftritt, besitzt folgende Eigenschaften:

Er ist im Wasser unlöslich, löst sich dagegen in Alkohol mit blassgrüner Farbe. Heisses Wasser entzieht demselben keinen Bromwasserstoff.

Die Elementaranalyse zweier Präparate verschiedener Abstammung gaben folgende, sehr gut übereinstimmende Resultate:

| | a | b | | B ₂₁ H ₁₄ Br ₆ O ₆ verlangt |
|--------------|---------------|---------|---------|--|
| C | 29·59 — 29·38 | — 29·64 | — 29·92 | |
| H | 1·60 | 1·69 | 1·64 | 1·66 |
| Br | 58·00 — 57·60 | | | 57·00. |

Der höhere Kohlenstoffgehalt lässt vermuthen, dass sich an seiner Bildung auch die Essigsäure theilnimmt, wie dies ausserdem auch folgende Gleichungen erweisen:



¹ Bei dieser Gelegenheit muss hervorgehoben werden, dass der Misserfolg in der Erzielung reinerer Präparate aus dem durch Bromirung des Aurins erhaltenen Rohproducte nicht allein in dem hiebei stattfindenden complicirten Vorgange, sondern auch in dem Mangel an Material liegt. Reines Aurin ist kein käufliches Product und dessen Darstellung noch immer so schwierig und zeitraubend, dass die Benützung grösserer und mehr Erfolg versprechender Mengen unthunlich war.

Methylaurin und Brom.

Die Bromirung des Methylaurins verläuft seltsamerweise so glatt, dass man weder über den Vorgang, noch über die Zusammensetzung der erhaltenen Producte im Zweifel sein kann. Man verfährt hiebei am besten in folgender Weise:

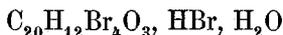
Man löst das Methylaurin in kochendem Eisessig in solcher Menge auf, dass diese Lösung beim Abkühlen keine Krystalle abscheidet. Ferner werden auf je ein Theil Methylaurin etwas mehr als zwei Theile Brom in Eisessig gelöst und in diese Flüssigkeit die völlig abgekühlte Lösung des Methylaurins gegossen, wobei eine Erhitzung durch Einstellung des Kolbens in kaltes Wasser hintanzuhalten ist. Die so erhaltene Flüssigkeit wird in eine Krystallisirschale gebracht und mit einem Uhrglase bedeckt gehalten, damit das noch freie Brom vor Beendigung dieses Processes nicht entweichen könne. Nach kurzer Zeit setzen sich in der Schale sehr schöne messingglänzende und ziemlich grosse Krystalle an, deren Menge der theoretisch berechneten sehr nahe kommt. In 1—2 Tagen können dieselben abfiltrirt und mit Eisessig gewaschen werden. Die Mutterlange scheidet beim weiteren Stehen sehr wenig Krystalle ab und diese sind ebenfalls mit farblosen, schuppigen Krystallen durchsetzt, wie dies namentlich bei Aurin vorzukommen pflegt. Wenn man grössere Concentrationen anwendet und die Abkühlung bei der Bromirung unterlässt, so ist das im Anfange erhaltene Product entweder mit unverändertem Methylaurin oder mit den farblosen Krystallen vermischt. Das nach obiger Weise erhaltene Bromderivat ist in kaltem Wasser unlöslich, wird aber durch heisses Wasser zersetzt, indem es demselben Bromwasserstoff entzieht. In Alkohol ist es sehr schwer löslich und diese Lösung besitzt eine bräunlichgelbe Farbe.

Das mit heissem Wasser bis zur Erschöpfung des Bromwasserstoffs gewaschene Präparat löst sich in Weingeist mit violetter Farbe. In Ätzkali löst sich dasselbe mit fuchsinrother Färbung und stimmt somit in allen diesen Eigenschaften mit dem aus Aurin erhaltenen Bromproducte überein.

Die Elementaranalyse mehrerer bei Zimmertemperatur im Vacuum getrockneter Präparate verschiedener Abstammung hat stets die gleiche Zusammensetzung ergeben, und zwar:

| | a | | b | | c | $C_{20}H_{15}Br_5O_4$ verlangt |
|--------------|--------|--------|--------|--------|-------|-----------------------------------|
| C | 33·12— | 33·80— | 34·23— | 34·23— | 33·01 | 33·38 |
| H | 2·13— | 2·05— | 2·04— | 2·08— | 2·14 | 2·10 |
| Br | 55·26 | | | | 56·20 | 55·63. |

Nachdem das Verhalten dieser Verbindung zu heissem Wasser dieselbe als ein Bromhydrat erkennen lässt, so ist man zur Annahme der Formel



berechtigt.

Es ist einigermaßen befremdend, dass dieser Körper Wasser enthält und es entsteht die Frage, woher dasselbe stammen mag. Die beste Erklärung hierfür liegt in dem Umstande, dass das Methylaurin ein Molekül Wasser enthält und sich schon dadurch vom Aurin wesentlich unterscheidet. Ausserdem enthält ja der gewöhnliche Eisessig immer etwas Wasser.

Die Elementaranalyse der mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Bromwasserstoffreaction behandelten und bei Zimmertemperatur im Vacuum getrockneten Verbindung lieferte bei zwei Präparaten verschiedener Abstammung folgende Zahlen:

| | a | | b | $C_{20}H_{12}Br_4O_3$ verlangt |
|--------------|--------|---------|-------|-----------------------------------|
| C | 39·67— | 39·64 — | 38·36 | 38·71 |
| H | 2·18— | 2·20 — | 1·89 | 1·94 |
| Br | 49·98— | | 51·85 | 51·61. |

Stimmen die Zahlen auch untereinander nicht so gut überein, so kann diese Verbindung doch nur als Tetrabrommethylaurin angesehen werden.

Das Bromhydrat des Tetrabrommethylaurins hat mit der analogen Verbindung des Aurins auch die Eigenschaft gemein: mit Ätzkali in alkoholischer Lösung ein Kaliumsalz zu bilden, welches mit Leichtigkeit in ganz deutlichen, metallglänzenden Krystallen herausfällt und im Wasser mit violetter Farbe löslich ist.

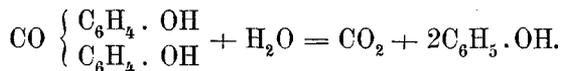
Es gelang mir indess nicht, diesen Körper in hinlänglich reinem Zustande darzustellen.

Methylaurin und Ätzkali.

Bekanntlich haben Caro und Gräbe durch Erhitzen des Aurins mit Wasser bei 220—250° C. Dioxybenzophenon erhalten,¹ eine Substanz, welche Liebermann unter gleichen Verhältnissen aus Rosanilin, ferner Baeyer und Burkhardt aus Phenolphthaleïn durch Schmelzen mit Ätzkali erhielten.²

Bei Phenolphthaleïn verläuft die Reaction so glatt, dass sich Baeyer und Burkhardt bestimmt fanden, derselben ein grosses Gewicht in der Beurtheilung der Constitution dieses Körpers beizulegen.

Zu den wesentlichsten Reactionen des Dioxybenzophenons wird von den Letztgenannten unter Anderem auch angeführt, dass sich dasselbe, mit Kali bei hoher Temperatur geschmolzen, in Kohlensäure und Phenol nach folgender Gleichung zersetze:



Ich habe schon gegen Ende der sechziger Jahre Corallin mit Ätzkali geschmolzen in der Meinung, irgend welche Aufschlüsse über die Natur dieser Substanz zu erhalten. Bei der Zersetzung der Kalischmelze mit Schwefelsäure machte sich das Auftreten von Phenol bemerkbar und aus der wässerigen Lösung konnte mittelst Äther nur eine einzige, krystallinische Substanz ausgezogen werden, die sich als Paraoxybenzoesäure erwies.³

Dass sich bei den damaligen Versuchen kein Dioxybenzophenon ergab, mag in der Anwendung einer höheren Schmelztemperatur zu suchen sein; dann aber ist die Bildung der Paraoxybenzoesäure nur durch die Annahme zu erklären, dass das Dioxybenzophenon bei höherer Temperatur nicht sofort in Kohlensäure und Phenol zerfalle, sondern diese Zersetzung durch die Zwischenstufe der Paraoxybenzoesäure hindurchgehe.

Ein anderer Punkt, der noch einer Aufklärung bedurfte, ergibt sich aus den Arbeiten Liebermanns. Derselbe hat

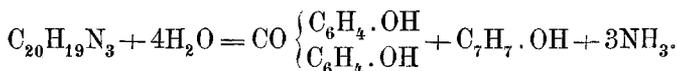
¹ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1878, p. 1348.

² Liebigs Annalen, Bd. 202, p. 126.

³ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877, p. 463.

Fuchsin, also unzweifelhaft ein Gemisch der beiden homologen Rosanilinsalze, mit Wasser unter Druck erhitzt und hiedurch einen Körper erhalten, von welchem man vermuthen konnte, dass er ein Gemisch von Dioxybenzophenon und dem nächst höheren Homologen darstellen sollte.

Liebermann, hierauf aufmerksam gemacht, wies jedoch nach, dass die von ihm erhaltene Substanz schwerlich ein Gemisch gewesen sei, nachdem deren chemische Zusammensetzung und sonstige Eigenschaften nur für die des Dioxybenzophenons sprechen, und erklärt diese Thatsache dadurch, dass die Zersetzung des Rosanilins ja auch unter Abspaltung von Kresol nach folgender Gleichung erfolgen könnte.¹



Nachdem diese Art der Spaltung bei Aurin von Caro und Gräbe bereits durchgeführt erscheint, so glaubte ich das Methylaurin in seinem Verhalten zu schmelzendem Ätzkali und hocherhitztem Wasser prüfen zu sollen.

Schmelzversuche.

Nachdem das käufliche Corallin ausser Aurin auch Methylaurin enthält und meine früheren Schmelzversuche mit dem Rohproducte nur Paraoxybenzoesäure und keine Kresotinsäure ergaben, so habe ich bei den mit Methylaurin vorzunehmenden Schmelzversuchen keine Kresotinsäure erwartet, doch war ich auf das Auftreten von Dioxybenzophenon gefasst.

Die Schmelzoperation wurde mit Portionen von 10 Grm. Methylaurin und 50 Grm. Ätzkali vorgenommen und hiezu eine grössere halbkugelförmige Silberschale verwendet. Das Ätzkali wurde in wenig Wasser gelöst, das Methylaurin in der Kalilösung unter Erwärmung gelöst und die Erhitzung unter fortwährendem Umrühren fortgesetzt, bis die Anfangs trocken und bröcklig gewordene Masse weich und schliesslich flüssig wurde. Die Schmelze, welche Anfangs violettroth erscheint, wird gegen das Ende der Reaction gelb und in diesem Zeitpunkte wird ein

¹ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1878, p. 1434.

erbsengrosses Stück der Schmelze in Wasser geworfen. Sobald die Lösung nicht mehr karminroth, sondern nur rosa oder orange erscheint, ist die Reaction zu Ende und der Schmelzversuch sofort einzustellen.

Später gemachte Erfahrungen haben mich belehrt, dass es zweckmässiger sei, die Schmelzoperation, wenn sie sich der Gare nähert, zu unterbrechen und unter neuerlichem Wasserzusatz zu wiederholen. Nachdem man den Versuch zwei Mal unterbrochen, wird die Schmelzung das dritte Mal bis zu Ende geführt. Ohne Einhaltung dieses Kunstgriffes erscheint das Gemisch viel zu trocken, lässt sich sehr schwer durchrühren und eine Überhitzung kaum vermeiden. Durch Wiederholung des Schmelzprocesses bekömmt die Schmelze schliesslich eine salbenartige Beschaffenheit, lässt sich leicht umrühren und deren Überhitzung vermeiden.

Die so erhaltene Schmelze wurde in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure übersättigt. Hiebei scheidet sich eine kleine Menge eines harzigen Körpers und viel Kaliumsulfat aus, welche nach völligem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt werden. Das Filtrat wird mit Äther wiederholt ausgeschüttelt und die ätherische Lösung abdestillirt. Hiebei resultirt eine nach Phenol riechende, dickliche Flüssigkeit, welche, in ein Krystallisirgefäss gegossen, alsbald zu einem bräunlichgelben Krystallbreie erstarrt.

Die Reinigung dieser Krystallmasse war etwas schwierig; sie gelang noch am besten in der Weise, dass man dieselbe in heissem Wasser löste und so lange kochte, bis der Geruch nach Phenol und sonstigen flüchtigen Substanzen grösstentheils verschwand. Dann wurde die Flüssigkeit mit etwas Bleiessig versetzt und Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet, wodurch der Bleiniederschlag eine rothe Substanz in solcher Menge herausfällt, dass derselbe anstatt braun fast roth erscheint. Die letzte Reinigung wurde mit aschenfreier Thierkohle vorgenommen.

Trotz allen diesen Behandlungen blieb die Flüssigkeit stark gelb und enthielt noch einen harzigen Stoff, welcher sehr geneigt war, in einem gewissen Stadium der Krystallisation herauszufallen.

Die so gereinigte Flüssigkeit setzte sehr leicht Krystalle an, welche durch oftmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden mussten.

Das gereinigte Präparat bestand aus fast weissen monoklinen Krystallen, deren Schmelzpunkt zwischen 200—205° C. lag. Es liess sich ziemlich leicht ohne Zersetzung sublimiren und deren wässerige Lösung gab mit Eisenchlorid eine braune Färbung.

Beim Erhitzen bis zu 100° C. verlor dasselbe 11·2% Wasser. Das getrocknete Präparat enthielt:

| | | Berechnet für |
|-------------|-------|---------------|
| | | $C_7H_6O_3$ |
| C | 61·35 | 60·87 |
| H | 4·01 | 4·35. |

Die genannten Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung weisen auf Paraoxybenzoesäure hin, trotzdem wurde noch ein Silbersalz dargestellt und dieses untersucht. Dasselbe bestand aus dicken Nadeln, welche 6·54% Krystallwasser und 44·2% Silber enthielten.

Die Formel $C_7H_5AgO_3 + aq$ verlangt nahezu die gleiche Menge, nämlich: 6·5% Wasser und 44·08% Silber. Das Schmelzen des Methylaurins ergab demnach kein Phenon, keine Oxytoluylsäure, sondern Paraoxybenzoesäure, und es steht daher dieses Resultat mit den ersten Schmelzversuchen, die ich mit Corallin vornahm, im Einklange. Dass ein mit Phenolphthaleïn so verwandter Körper kein Phenon, sondern schon ein Spaltungsproduct desselben ergab, mag in der Natur desselben, vielleicht aber auch in der Art der Ausführung des Schmelzversuches gelegen sein.

Methylaurin und Wasser.

Da mir sehr daran gelegen war, die Spaltung des Methylaurins nur bis zur Bildung irgend eines Phenons zu treiben, so versuchte ich, dieselbe durch Erhitzung mit Wasser herbeizuführen.

Zu diesem Behufe habe ich gepulvertes Methylaurin in Portionen zu 2 Grm. und eine entsprechende Menge von Wasser in dickwandige Röhren eingeschmolzen und diese bis zu 240—250° C. so lange erhitzt, bis der Röhreninhalt eine lichtgelbe Flüssigkeit darstellte und das Methylaurin verschwand.

Die so erhaltene Flüssigkeit besass einen phenolartigen Geruch, wurde vorerst filtrirt und nachher so lange gekocht, bis derselbe fast verschwunden war. In Folge des hohen Druckes gibt das Glas an das Wasser kieselsaures Alkali ab, desshalb reagirt die Flüssigkeit stark alkalisch und liesse sich sehr schwer reinigen. Sie wurde daher mit Essigsäure sauer gemacht und mit Thierkohle längere Zeit gekocht. Aus dem hiebei erhaltenen Filtrate krystallisirten entweder tafelförmige oder haarförmige Krystalle, die jedoch ein und denselben Körper darstellten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurden dieselben gereinigt, doch gelang es nicht, sie völlig weiss zu erhalten.

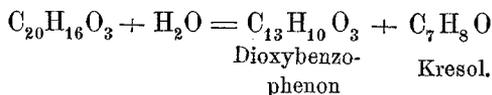
Sie ergaben einen Schmelzpunkt von 208° C. und zeigten folgende Zusammensetzung:

| | | Berechnet für |
|---------|---------------|-------------------|
| | | $C_{13}H_{10}O_3$ |
| C. | 73·15 — 72·92 | 72·81 |
| H. | 4·81 — 4·86 | 4·67. |

Aus den angegebenen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung ergibt sich somit zweifellos, dass dieser Körper Dioxybenzophenon sei.

Damit stimmen wieder die Ergebnisse des Liebermannschen Versuches überein, der aus gewöhnlichem Fuchsin auch nur diese Verbindung und kein Homologes erhielt.

Die bei der Erhitzung von Methylaurin mit Wasser bis 240° C. stattfindende Reaction erfolgt daher thatsächlich nach folgender Gleichung:



Corallinphtaleïn und Ätzkali.

Bei der von mir durchgeführten Untersuchung des Corallins habe ich bekanntlich einen Körper isolirt, der durch oxydirende Agentien, wie etwa mangansaures Natron, in einen amorphen Farbstoff übergeht, dessen Analyse dieselbe Zusammensetzung ergab, wie sie dem Phenolphtaleïn zukömmt. Aus letzterem Grunde, und weil dessen sonstige chemische Eigenschaften an

das Phenolphtaleïn erinnern, wurde dieser Körper einstweilen als Corallinphtaleïn bezeichnet, um dessen Abstammung und Ähnlichkeit anzudeuten.

Während das Phenolphtaleïn durch viele chemische Agentien eine äusserst glatte Zersetzung erfährt und hiedurch seine innere Natur preisgibt, ist dies bei dem Corallinphtaleïn gerade das Gegentheil. Dieser Körper ist merkwürdig widerstandsfähig, und die mit verschiedenen chemischen Agentien vorgenommenen Spaltungsversuche waren niemals geeignet, einen Aufschluss über dessen Constitution zu erhalten.

Ich versuchte unter Anderem Corallinphtaleïn mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren bis 250° C. und selbst darüber zu erhitzen. Während die Aurine hiebei in glatter Weise Dioxybenzophenon liefern, konnte bei obigem Körper keine tiefer eingreifende Reaction constatirt werden. Derselbe verwandelte sich in eine braune pechartige Masse, an welcher keine bemerkenswerthen Eigenschaften zu erkennen waren. Einen besseren Erfolg ergaben Schmelzversuche mit Ätzkali, welche in derselben Art wie mit Methyllaurin durchgeführt wurden. Das Corallinphtaleïn bedarf indess einer höheren Schmelztemperatur und längerer Schmelzdauer, um überhaupt angegriffen zu werden.

Die so erhaltene Schmelze wurde in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure übersättigt, ohne dass sich hiebei wie sonst ein phenolartiger Geruch bemerkbar gemacht hätte. Es entstand hiebei ein reichlicher, harziger Niederschlag, der beim Erkalten einen amorphen, braunen, spröden Körper ohne bemerkenswerthen Eigenschaften darstellt. Aus der Lösung liess sich durch Ausschütteln mit Äther ein krystallinischer Körper ausziehen. Aus den ätherischen Auszügen wurde der Äther abdestillirt und die übrig gebliebene braune Flüssigkeit in eine Schale gebracht, in der sie sofort krystallinisch erstarrte. Der Krystallbrei wurde in kochendem Wasser gelöst und dessen Lösung soweit abgekühlt, bis sich ein Theil der beigemengten harzigen Substanzen abschied. Die rückständige Flüssigkeit mit Bleiessig versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, liess mit dem Schwefelblei einen weiteren Antheil fremder Stoffe fallen.

Durch diese Reinigung und das nachherige Wegkochen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs wurde eine Flüssigkeit

erhalten, welche noch immer gelb gefärbt war, doch schied dieselbe nach erfolgter Concentration ziemlich reine, nur fleischfarbig gefärbte Krystalle ab.

Dieselben wurden durch Umkrystallisiren gereinigt und zeigten folgende Eigenschaften:

Die wässerige Lösung gab mit Eisenchlorid keine violette, sondern eine braune Färbung. Die Krystalle liessen sich ohne nennenswerthe Zersetzung sublimiren und schmolzen bei 210° C. Das Aussehen derselben liess Paraoxybenzoesäure vermuthen, was durch die Analyse derselben und einiger Salze bestätigt ward. Die Analyse des fraglichen Körpers ergab:

| | | |
|-------------|-------|------------------------|
| | | Die Formel $C_7H_6O_3$ |
| | | verlangt |
| C | 61·11 | 60·87 |
| H | 4·45 | 4·35. |

Die lufttrockenen Krystalle enthielten $11\cdot75\%$ Krystallwasser, das Barytsalz enthielt $33\cdot34\%$ Baryum, das Silbersalz $44\cdot4$ und $44\cdot20\%$ Silber. Die Theorie erfordert $11\cdot47\%$ Krystallwasser, $33\cdot34\%$ Baryum und $44\cdot08\%$ Silber.

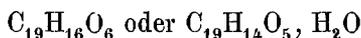
Die Paraoxybenzoesäure und der harzige Körper sind die einzigen Zersetzungsproducte dieser Behandlung. Eine Abspaltung von Phenol oder phenolartigen Körpern konnte nicht wahrgenommen werden.

Die Ausbeute an Paraoxybenzoesäure ist sehr gering im Vergleiche zu derjenigen, welche aus Methylaurin erzielt wurde, dagegen tritt der harzige Stoff in sehr grosser Menge auf. Das Corallinphtaleïn erfährt demnach durch schmelzendes Alkali keine glatte Zersetzung und es sind die hiebei gewonnenen Resultate noch immer nicht geeignet, irgend welche ausreichende Aufschlüsse über die wahre Natur des Körpers zu ertheilen.

Untersuchung über die Natur des sogenannten oxydirten Aurins.

Bei meiner früheren Untersuchung des Corallins hat sich eine daraus gewonnene Substanz durch leichte Krystallisirbarkeit, durch eine aussergewöhnliche Zusammensetzung und eine auffallend leichte Zersetzbarkeit bemerkbar gemacht.

Die Analyse lieferte Zahlen, welche immer genau den Formeln



entsprachen.

Diese Substanz wurde durch nascirenden Wasserstoff in Leukaurin übergeführt. Dasselbe erfolgte schon durch anhaltendes Kochen in verdünntem Weingeist.

Aus einer Lösung in Natriumbisulfit schied Salzsäure Aurinsulfit in kleinen Würfeln aus. Die weingeistige Lösung mit Salzsäure versetzt erstarrte unter Erwärmung zu einer Krystallmasse von salzsaurem Aurin.

Aus allen Reactionen, bei denen reducirende Substanzen in Anwendung kamen, schien der erste Angriff derselben stets in folgender Art zu verlaufen:



Derselbe verhielt sich ähnlich wie das Hydrat eines Hyperoxydes.

Viele in meinen früheren Abhandlungen angeführten Gründe bestärkten mich immer mehr in der Ansicht, dass diese Substanz durch Oxydation des Aurins gebildet werde, umso mehr, als meine Versuche die Thatsache ergaben, dass eine alkalische Lösung von Aurin den Sauerstoff der Luft völlig zu absorbiren vermag.¹

Auch Gräbe und Caro machten die Beobachtung, dass „Rosolsäure“ leicht durch Eisenchlorid oxydirt werden kann zu einer sauerstoffreicheren Verbindung, deren Zusammensetzung am besten der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_5$ entsprach.

Alles dies zusammengenommen bestimmte mich zu dem Entschlusse, die Darstellung dieses Körpers aus Aurin zu versuchen. Ich löste Aurin in Ätzkalilauge auf und setzte eine bestimmte Menge mangansaures Kali hinzu. Aus der so erhaltenen Flüssigkeit schied Schwefelsäure einen zimmtbraunen Niederschlag ab, aus dessen weingeistiger Lösung die erhoffte Substanz thatsächlich herauskrystallisirte.²

¹ Sitzungsber. d. k. Akademie, LXXXII. Bd.

² Sitzungsber. d. k. Akademie, LXXX. Bd., Liebigs Annalen, 202. Bd., p. 194.

Schon damals fiel mir die ungünstige Wirkung eines Überschusses der Schwefelsäure als Fällungsmittel auf und machte ich die Wahrnehmung, dass in diesem Falle der Niederschlag beim Waschen auffallend schwindet.

Desshalb habe ich ausdrücklich angeführt, einen grösseren Überschuss von Schwefelsäure zu vermeiden.

Die Synthese des oxydirten Aurins hatte demnach zur Folge, dass ich bezüglich der Zusammensetzung desselben nicht mehr die geringsten Zweifel hegen konnte.

Dale und Schorlemmer hatten in letzterer Zeit die bemerkenswerthe Beobachtung gemacht, dass Aurin nicht nur schwachsaure Eigenschaften besitze, sondern eine scharf ausgesprochene Base sei.¹

Diese zu spät erkannte Proteusnatur des Aurins ist zum grossen Theile daran Schuld, dass die „Rosolsäurefrage“ so langer Zeit bedurfte, bis sie eine befriedigende Lösung fand. Wie oft mögen Salze des Aurins für dasselbe gehalten und analysirt worden sein!

Als ich, hierauf aufmerksam gemacht, auch das Chlorhydrat des Methylaurins darzustellen versuchte, fiel mir an derselben auf, dass die Salzsäure mit Leichtigkeit an heisses Wasser abgegeben werde.²

Dasselbe Verhalten zeigt übrigens auch salzsaures Aurin, und da das Aussehen des Letzteren dem oxydirten Aurin ziemlich ähnlich ist und bei der Reinigung des Corallins Salzsäure zur Anwendung kam, so lag der Gedanke nahe, ob dieser Körper nicht gar eine salzsaure Verbindung darstelle. In der That wurde sowohl das natürliche, als auch das künstlich erzeugte Product durch heisses Wasser zerlegt und in Aurin übergeführt, allein in dem Filtrat konnte keine Salzsäure nachgewiesen werden.

Weitere Tastversuche ergaben schliesslich, dass der fragliche Körper Aurinsulfat sei, welches, wie alle Salze des Aurins, das charakteristische Merkmal besitzt, sehr leicht zerlegbar zu sein und seine Säure schon an Wasser abzugeben.

¹ Liebigs Annalen, 196. Bd., p. 75.

² Sitzungsber. d. k. Akad., LXXVII. Bd. Liebigs Annalen, 194. Bd., p. 123.

Nummehr ist auch die Entstehung dieses Körpers ziemlich klar. Bei der von mir angewendeten Trennung der Corallinbestandtheile¹ werden die Aurine schliesslich aus einer Lösung in Natriumdisulfit, durch Salzsäure in Form von Sulfiten herausgefällt.

Nachdem ich gefunden, dass diese Sulfiten schon bei 100° C. das Schwefeldioxyd vollständig abgeben, so wurde das gefällte und getrocknete Product so lange bei 120° C. erhitzt, als noch Schwefeldioxyd zu riechen war. Wenn man in grösserem Massstabe arbeitet, so scheint nebenbei eine theilweise Oxydation der Aurinsulfiten zu erfolgen, welche die Veranlassung der Bildung einer kleinen Menge von Aurinsulfat ist. Noch wahrscheinlicher ist es, dass diese Oxydation auf nassem Wege erfolge. Versucht man Aurinsulfit in kochendem Weingeist aufzulösen, so entweicht das Schwefeldioxyd in Strömen.

Wird Letzteres nicht völlig weggekocht, so findet ohne Zweifel eine Oxydation derselben zu Schwefelsäure statt, welche sodann die Bildung von Sulfat veranlasst.

Wenn also die Erhitzung der gefällten Sulfiten nicht ausreichend gewesen wäre, so ist die Entstehung des Aurinsulfats auf die eine oder die andere Weise erklärlich.

Bekanntlich konnte ich kein analoges Product des Methylaurins bei der Trennung der Corallinbestandtheile nachweisen. Dies erklärt sich jetzt sehr leicht dadurch, dass das Sulfit des Methylaurins, wie ich gezeigt habe,² viel unbeständiger ist.

Nachdem die wahre Natur des früher als oxydirtes Aurin benannten Körpers erkannt wurde; musste an die Prüfung jener Substanz geschritten werden, welche auf künstlichem Wege durch Oxydation des Aurins mit Natriummanganat erhalten wurde. Auch dieses erwies sich als Aurinsulfat und der Grund seiner Bildung besteht, wie mehrfache Versuche gezeigt haben, darin, dass sich die oxydirende Wirkung nicht gleichmässig auf das ganze, sondern nur auf einen Theil des Aurins erstreckt.

¹ Liebigs Annalen, Bd. 194, p. 123.

² Sitzungsber. d. k. Akademie, LXXX. Liebigs Annalen, 202. Bd., p. 206.

Versetzt man die alkalische Flüssigkeit, nach erfolgter Oxydation, mit Schwefelsäure, so fällt der unangegriffene Theil des Aurins, je nach der überschüssigen Menge von Schwefelsäure, theilweise oder ganz als Sulfat heraus.

Die Zersetzung, welche die Aurinsalze mit heissem Wasser erfahren, macht es fast gewiss, dass das Aurin einen mehrsaurigen Charakter besitze, und dass diejenigen Salze, welche mehr Säure enthalten, in Wasser löslicher sind.

Übergiesst man z. B. salzsaures Aurin auf dem Filter mit heissem Wasser, so läuft die Flüssigkeit anfänglich dunkelgefärbt ab, sobald aber das Filtrat farblos erscheint, ist die Salzsäure völlig entfernt. Die Säure wird also offenbar in Form eines sauren Salzes entfernt. Daraus würde sich erklären, wesshalb bei grösserem Überschusse von Schwefelsäure der vermeintliche Niederschlag von oxydirtem Aurin beim nachherigen Waschen mit Wasser sichtlich abnahm.

Nachdem durch alle diese Arbeiten sichergestellt wurde, dass diese Substanzen wider alle Erwartung schwefelhaltig seien, und der Schwefelgehalt bei der früheren Analyse nicht zur Berücksichtigung kam, so wurde das noch vorhandene Präparat einer wiederholten Prüfung unterzogen.

Es enthielt 6·12% Wasser, welches im Vacuum bei Zimmertemperatur abgegeben wurde, und im getrockneten Zustande ausserdem:

| | I. | | II. |
|--|-------|---|-------|
| C | 67·06 | | |
| H | 4·83 | | |
| SO ₄ H ₂ | 11·54 | — | 11·33 |
| oder | | | |
| S | 3·77 | — | 3·70. |

Die Schwefelsäurebestimmung wurde in zweifacher Weise durchgeführt:

Erstens durch Waschen einer abgewogenen Menge auf einem Filter mit heissem Wasser, bis sämtliche Schwefelsäure im Filtrat vereinigt was, aus welchem sie sodann gefällt wurde. Zweitens durch Fällung mit Chlorcalcium aus weingeistiger Lösung.

Ich habe sodann Aurinsulfat künstlich dargestellt, indem ich Aurin in kochendem 60%igen Weingeist löste und dieser Lösung

eine entsprechende Menge Schwefelsäure zusetzte. Nach einer Viertelstunde erstarrte diese Flüssigkeit zu einem Kuchen verfilzter, nadelförmiger Krystalle, von welchen die Mutterlauge vermittelst einer Filtrirpumpe abgesaugt und der Rest durch vorsichtiges Waschen entfernt wurde.

Dem äusseren Ansehen und dem sonstigen Verhalten nach ist das künstliche Product von dem natürlichen nicht unterscheidbar, wodurch deren Identität hinreichend gekennzeichnet wäre; indess wurde eine Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes vorgenommen.

Derselbe betrug für ein im Vacuum bei Zimmertemperatur getrocknetes Präparat 13.07% , was einem Schwefelgehalte von 4.23% entspricht.

Diese Menge deutet auf eine Zusammensetzung hin, welche der Formel $2(C_{19}H_{14}O_3) + SO_4H_2$ entsprechen würde. Dieselbe erfordert 14.45% Schwefelsäure oder 4.71% Schwefel.

Dass die durch Versuche gefundenen Zahlen kleiner sind, erklärt sich leicht durch die Eigenschaft dieses Sulfates, selbst beim geringsten Waschen mit Weingeist oder Wasser schon etwas Schwefelsäure abzugeben.

Ein Salz dieser Zusammensetzung haben auch Dale und Schorlemmer dargestellt.¹

Wenn man dieses Aurinsulfat in kochendem Eisessig löst, so krystallisiren beim Erkalten menningrothe Krystalle heraus, die ich früher als ein Acetat des oxydirten Aurins ansah und welche in Wirklichkeit eine Doppelverbindung der Schwefelsäure und Essigsäure darstellen.

Von grosser Wichtigkeit für die Reindarstellung der Aurine ist natürlich auch das Verhalten des Methylaurins zu den Säuren.

Eine salzsaure Verbindung dieses Körpers habe ich schon früher dargestellt und beschrieben.² Das Sulfat erhält man leicht in der Weise, indem man Methylaurin in kochendem, 60% igen Weingeist löst und nachher eine entsprechende Menge Schwefelsäure hinzusetzt.

¹ Liebigs Annalen, 196. Bd., p. 89.

² Sitzungsber. d. k. Akademie, LXXX. Bd., 1879. Liebigs Annalen 202. Bd., p. 203.

Während bei Aurin die Krystallisation gleich beim Erkalten eintritt, erfolgt diese bei Methylaurin erst in einigen Tagen. Man erhält auf diese Weise sehr schöne hochrothe Krystalle von ziemlicher Grösse, welche einen himmelblauen Flächenschimmer besitzen.

Diese Substanz verliert die Schwefelsäure sehr leicht beim Waschen mit heissem Wasser. Eine Bestimmung derselben ergab einen Gehalt von 12.96% oder 4.23% Schwefel. Diese Menge deutet auf eine Zusammensetzung hin, welche mit der Formel $2(C_{20}H_{16}O_3)$, SO_4H_2 recht gut übereinstimmt, nachdem diese 13.88% Schwefelsäure oder 4.53% Schwefel erfordert.
