

dieser Abwässer in den Flüssen. Trommsdorff³²¹⁾ hat die Wachstumsbedingungen der Abwässerspizze Leptomitris und Sphaerotilus näher erforscht. Arden³²²⁾ berichtet weiter über die Reinigung von Siewasser mit aktiviertem Schlamm, und Spiegelberg³²³⁾ bespricht die Beseitigung und Verwertung des Klärschlammes aus städtischen Abwässern; besonders haben sich bis jetzt dabei bewährt das in Frankfurt a. M. und das in Elberfeld-Buchenhofen befolgte Verfahren, sowie das Straßburger Verfahren.

Zusammenfassend verbreitet sich Haupt³²⁴⁾ auf der 15. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Nahrungsmittelchemiker zu Berlin am 27./10. 1917 über den Zusammenhang zwischen Kriegswirtschaft und Abwasserfragen, worauf verwiesen sei.

18. Gebrauchsgegenstände.

Auf die Zusammensetzung des K. A.-Seifenpulvers und der K. A.-Seife nach den neuen Vorschriften des Kriegsausschusses für Öle und Fette³²⁵⁾ wird verwiesen, desgleichen auf die Veröffentlichungen von Bodinus³²⁶⁾, Knorr³²⁷⁾, Scholze³²⁸⁾ und anderen³²⁹⁾. Nach Grün und Jungmann³³⁰⁾ wird die Bestimmung des wirklichen Sauerstoffs in Waschmitteln durch Permanganattitration in Gegenwart von Saponin erschwert und unzuverlässig, dagegen verläuft die jodometrische Bestimmung ganz normal. Rosenberg und Leonher³³¹⁾ besprechen eingehend die Analyse von Seifenpulvern.

Auf die Bekanntmachung, betreffend Ausführungsbestimmungen zur Verordnung über den Verkehr mit Seifen, Seifenpulvern und anderen fetthaltigen Waschmitteln vom 18./4. 1916³³²⁾, vom 21./6. 1917³³³⁾ sei verwiesen, desgleichen auf die Bekanntmachung, betreffend Ausführungsbestimmungen zu der Verordnung über den Verkehr mit fettlosen Wasch- und Reinigungsmitteln vom 5./10. 1916³³⁴⁾, vom 11./5. 1918³³⁵⁾ und auf die eingehende Erörterung der Beurteilung fettloser Wasch- und Reinigungsmittel durch Städlinger³³⁶⁾. Nach dieser Bekanntmachung dürfen im gewerblichen Verkehr zur Bezeichnung fettloser Wasch- und Reinigungsmittel jeder Art weder das Wort „Seife“, noch die Worte „Soda“ oder „Pottasche“, auch nicht diese Worte enthaltende Wortverbindungen benutzt werden. Ferner dürfen nach dieser Bekanntmachung fettlose Wasch- und Reinigungsmittel jeder Art, soweit sie zur Reinigung der Hände, des Körpers oder der Wäsche bestimmt sind, nur mit Zustimmung des Kriegsausschusses für pflanzliche und tierische Öle und Fette, G. m. b. H. in Berlin, angeboten, feilgehalten, verkauft oder sonst in den Verkehr gebracht werden. Hierin liegt ein Schutz der Verbraucher vor Ausbeutung durch den Erwerb wertloser Mittel solcher Art. [A. 158.]

³²¹⁾ Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 48, 62 [1917]; Chem. Zentralbl. 1918, I, 226.

³²²⁾ J. Soc. Chem. Ind. 36, 65 [1917]; Angew. Chem. 30, II, 382 [1917]; Chem. Zentralbl. 1917, I, 1159; vgl. Arden und Lockett, J. Soc. Chem. Ind. 35, 153 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, I, 1203 sowie Fortschrittsbericht für 1915; Angew. Chem. 29, I, 228 [1916].

³²³⁾ Off. Gesundheitspflege 2, 393 [1917]; Chem. Zentralbl. 1917, II, 656.

³²⁴⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. 35, 119 [1918]; Angew. Chem. 31, II, 284, III, 16 [1918].

³²⁵⁾ Angew. Chem. 31, III, 218 [1918]; Chem.-Ztg. 42, 266 [1918].

³²⁶⁾ Seifensieder-Ztg. 44, 113 [1917]; Angew. Chem. 30, II, 181, 372 [1917].

³²⁷⁾ Seifensieder-Ztg. 44, 73 [1917]; Angew. Chem. 31, II, 181 [1918].

³²⁸⁾ Seifenfabrikant 37, 419 [1917]; Angew. Chem. 31, II, 91 [1918].

³²⁹⁾ Seifensieder-Ztg. 44, 19 [1917]; Chem.-Ztg. 41, 106 [1917]; Chem. Zentralbl. 1917, I, 915, 916.

³³⁰⁾ Seifenfabrikant 36, 753 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 110 [1917].

³³¹⁾ J. Ind. Eng. Chem. 8, 716 [1916]; Chem. Zentralbl. 1918, I, 668.

³³²⁾ Gesetze u. Verordnungen 8, 237 [1916]; Reichsgesetzblatt, S. 307 [1916].

³³³⁾ Gesetze u. Verordnungen 9, 458 [1917]; Reichsgesetzblatt, S. 608 [1917].

³³⁴⁾ Gesetze u. Verordnungen 8, 662 [1916]; Reichsgesetzblatt, S. 1130 [1916].

³³⁵⁾ Z. off. Chem. 24, 100 [1918].

³³⁶⁾ Z. off. Chem. 24, 112 [1918].

Über Pyrokresole (=Dimethylxanthene), phenylierte Xanthene, Xanthebraun und ihre Beziehungen zu Teerbestandteilen.

Von FRIEDRICH RUSKIG, Berlin-Halensee.

(Eingeg. 29./11. 1918.)

In den Lehrbüchern, die sich mit der Verarbeitung des Steinkohlenteers und insbesondere mit der Herstellung der Carbonsäure beschäftigen (Lunge, H. Köhler), findet sich ganz allgemein die Angabe, daß bei der Destillation der letzten Rückstände des Rohphenols Anthracenbildung stattfindet.

H. Köhler¹⁾ beschreibt einen Fall und gibt an, daß er in dem butterartigen Destillat 35% Reinanthracen gefunden habe.

Nun hat aber bereits 1880 Franz Zmerlikar das butterartige Destillat in größeren Mengen erhalten und durch kaltes und warmes Pressen gereinigt. Die Untersuchung dieses Produktes wurde 1882 von Prof. H. Schwarz²⁾ vorgenommen, welcher fand, daß in diesem Falle Anthracen nicht vorlag, vielmehr ein Gemisch anderer Körper.

Schwarz nannte die erhaltenen Körper Pyrokresole, ermittelte ihre Formel $C_{18}H_{14}O$ und beschrieb drei Isomere, die er mit α -, β -, γ -Pyrokresol bezeichnete. Außerdem stellte er die Oxydationsprodukte, Nitroverbindungen usw., dar.

Über die Konstitution der Pyrokresole konnte er indessen keine genügende Auskunft geben, ebenso wenig W. Bött³⁾, der die Amidverbindungen und mit diesen Azofarbstoffe darstellte.

Die Pyrokresole wurden auch in der Chemischen Fabrik für Teerprodukte von Rud. Rütgers in Schwientochlowitz anfangs der 90er Jahre erhalten, deren Direktor damals Herr Frz. Zmerlikar war; und da sie in bezug auf ihre Bildungsweise mit anderen bei der Reindarstellung von Phenol auftretenden Verunreinigungen des Phenols zusammenzuhängen schienen (vgl. Anmerkung am Schluß der Arbeit), wurden sie von mir weiter untersucht.

Von der größten Bedeutung für meine weitere Behandlung dieser Körper war die Tatsache, daß sowohl aus o- als auch aus m- und p-Kresol von Gladstone und Tribe⁴⁾ durch Zersetzung der betreffenden Aluminate neben anderen Körpern ebenfalls Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O$ erhalten wurden, die nach den in der Abhandlung angegebenen Eigenschaften mit den Pyrokresolen identisch sein konnten. Aus Phenolaluminat erhielten Gladstone und Tribe u. a. einen Körper $C_{18}H_{14}O$, der also ein niederes Homologes von $C_{18}H_{14}O$ war.

Aber auch in dieser Arbeit ist die Konstitution nicht aufgeklärt. Nun war aber ein Körper $C_{18}H_{14}O$ bereits früher aus Phenol und $AlCl_3$ ⁵⁾ und aus Phenolnatrium durch Erhitzen mit Natriummetaphosphat⁶⁾ erhalten worden und als Methylendiphenyläther, Methylendiphenyloxyd oder Xanthen in seiner Konstitution bekannt. Ich vermutete nun, daß die Verbindung $C_{18}H_{14}O$ von Gladstone und Tribe identisch sei mit Xanthen, und daß die Pyrokresole $C_{18}H_{14}O$ durch Eintritt von zwei Methylgruppen davon derivieren.

Um das nachzuweisen, habe ich die Arbeiten von Gladstone und Tribe über Aluminiumphenylat und -kresylate wiederholt und die gefundenen Verbindungen in ihren Eigenschaften und Derivaten mit Xanthen und den Pyrokresolen verglichen.

I. Aluminiumphenylat.

Aluminium löst sich in siedendem Phenol unter heftiger Wasserstoffentwicklung glatt auf zu $Al(OC_6H_5)_3$. Der Vorschlag in der Abhandlung von E. Donath⁷⁾, das Aluminium als Ersatz für Silber zu Destillationshelmen und Kühleislangen bei der Darstellung von Phenol anzuwenden, ist also aus diesem einfachen Grunde undurchführbar. Die Reaktion verläuft so stürmisch, daß der Kolbeninhalt ohne Wärmezufuhr im Sieden bleibt, solange man Aluminium hineinwirft, und noch unangegriffenes Phenol vorhanden ist.

Nach beendeter Reaktion wird das Aluminium-Phenylat mit starker Flamme abdestilliert, wobei zuletzt rotgelbe Dämpfe über-

¹⁾ Ber. 18, 859 [1885].

²⁾ Ber. 15, 2201 [1882]; 16, 2141 [1883]; Wiener Monatshefte 1882, 726.

³⁾ Ber. 23, Ref. 139 [1889]; J. Soc. Chem. Ind. 6, 646 [1887]; J. Chem. Soc. 55, I, 51 [1889].

⁴⁾ J. Chem. Soc. 41, 9 [1882]; 49, 26 [1886].

⁵⁾ Merz und Weith 1881.

⁶⁾ Niederhäusern, Ber. 15, 1123 [1882].

⁷⁾ Dingl. 293; Angew. Chem. 8, 141 [1895].

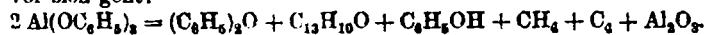
gehen, die etwas unzersetztes Phenylat mit überreißen, während eine schwarze Masse von Al_2O_3 und Kohle zurückbleibt. Vor der weiteren Verarbeitung wird zweckmäßig noch 1—2 mal destilliert, um das mitgerissene Al-Phenylat zu zersetzen. Im Destillat finden sich schließlich nach mehrfacher Umarbeitung

1. zurückgebildetes Phenol,
2. Phenyläther, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ (in größter Menge),
3. die Verbindung $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$,
4. hochsiedende, flüssigbleibende Körper und
5. als Rückstand Koks (mit Tonerde).

Die unter 1 und 2 angeführten Körper fallen als bekannt aus dem Rahmen meiner Betrachtung heraus; 3 wird anschließend beschrieben, und auf die Körper unter 4 behalte ich mir vor, weiter unten nochmals eingehend zurückzukommen.

Zu 3. Gladstone und Tribe krystallisierten die Verbindung $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$ aus Alkohol um und geben an: Schmelzp. 97° ; sublimiert, nach Analyse und Molekulargewicht Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$, fluoresciert bläulich. Beilstein gibt noch den Siedep. zu 280° an, doch ist das ungenau, da das Rohprodukt bei 280° überging. Die beiden Autoren sprechen den Körper an als ein „Phenylketon“. Ich erhielt dieselben Krystalle vom Schmelzp. 98° . Sie lösen sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz und zeigen somit dasselbe Verhalten wie das Xanthen, dessen Schmelzpunkt zu $98,5^\circ$ angegeben wird. Um aber den strengen Identitätsnachweis zu führen, wurde das erhaltene Produkt durch CrO_3 in Eisessiglösung oxydiert. Ich erhielt einen in langen, gelblichen Nadeln krystallisierenden Körper vom Schmelzp. 172° . In konz. H_2SO_4 löst er sich mit gelber Farbe und intensiver hellblauer Fluorescenz. Das aus Xanthen ebenso herstellbare Xanthon⁹⁾ soll den Schmelzp. 173° haben und mit konz. H_2SO_4 dieselbe Farbe und Fluorescenz zeigen. Ich glaube, somit zur Genüge erwiesen zu haben, daß der von Gladstone und Tribe erhaltene Körper $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$ Xanthen

$\text{CH}_2 < \text{C}_6\text{H}_4 > \text{O}$ ist. Die Entstehung des Xanthens ist nur möglich durch Sprengung eines Benzolkerns, welcher den mittelständigen Kohlenstoff zu liefern hat; und man kann sich denken, daß die Zersetzung des Al-Phenylats durch Hitze im Sinne folgender Gleichung vor sich geht:



Von H. Schwarz wurde der Körper $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$ nicht in dem Gemisch der Pyrokresole aufgefunden; wahrscheinlich weil er durch die vorausgegangene Reinigung des Produktes demselben als der niedrigst schmelzende Körper bereits entzogen war.

Zu 4. Die Entstehung der hochsiedenden flüssigen Körper unter 4 wäre durch einen sekundären Prozeß zu erklären, was später geschehen soll.

II. Aluminium-m-kresylat.

Die Einwirkung von Aluminium auf m-Kresol erfolgte genau so wie beim Phenol beobachtet, und das Al-m-Kresylat wurde ebenfalls wiederholt bis auf Koks abdestilliert.

Als Endprodukte erhielt ich schließlich:

1. zurückgebildetes m-Kresol,
2. m-Kresyläther,
3. das gesuchte Pyrokresol $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$,
4. einen sehr hochsiedenden, flüssigbleibenden Körper.

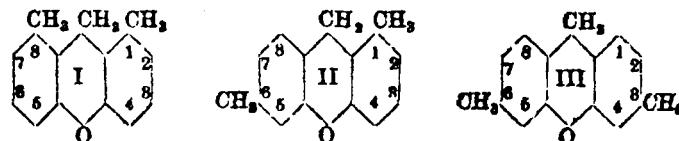
Im folgenden beschäftigt mich wieder nur 3, während 1 und 2 als bekannt wegfallen, und 4 mit den entsprechenden Körpern von der Bearbeitung des Phenols eine getrennte Besprechung finden wird.

Zu 3. Der Körper $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$ krystallisiert aus Alkohol ebenfalls in blau fluoreszierenden Blättchen und zeigt den von Gladstone und Tribe angegebenen Schmelzp. 200° . H. Schwarz gibt leider in seinen beiden Abhandlungen nur die Erstarrungspunkte an; indessen würde die betreffende Verbindung auf das α -Pyrokresol vom Erstarrungsp. 195° passen. Die geschmolzene Substanz erstarrt tatsächlich im Röhrchen bei 195° , doch sind die wiederholt beobachteten Erstarrungspunkte im Röhrchen nicht konstant, sondern wurden aus leicht ersichtlichen Gründen (Unterkühlung) meist tiefer gefunden.

⁹⁾ Graebe, Liebigs Ann. 254, 265.

Für die Erkennung äußerst charakteristisch ist wiederum, daß die Lösung beider in konz. H_2SO_4 die gelbe Farbe und grüne Fluorescenz des Xanthens zeigt. Da Schwarz das Oxyd des α -Pyrokresols beschreibt, so wurde dasselbe auch dargestellt.

Ich erhielt beim Oxydieren mit CrO_3 in Eisessig einen in langen, glänzenden, gelblichen Nadeln krystallisierenden Körper vom Schmelzp. 172 — 173° , der im Röhrchen bei 165° wieder erstarrte. Derselbe löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe und hellblauer Fluorescenz wie das Xanthon. Das α -Pyrokresoloxyd Schwarz bildet ebenfalls glänzende Nadeln und soll bei 168° erstarrten. Ich halte die Übereinstimmung für genügend, um das α -Pyrokresol mit dem aus m-Kresol erhaltenen symm.-m-Dimethylxanthen als identisch zu erklären. Die Konstitution ist aber damit noch nicht eindeutig bestimmt; denn je nach der Stellung der beiden eingetretenen Methylgruppen sind drei isomere Verbindungen möglich nach Schema I—III.



Um die beiden anderen möglichen Isomeren zu finden, habe ich in den Mutterlaugen von der Herstellung des bei 200° schmelzenden Körpers gesucht. In der Tat fand ich eine sehr leicht in Alkohol lösliche Verbindung von ganz ähnlichem Aussehen und gleichem Verhalten gegen konz. H_2SO_4 . Diese schmilzt bei 135° , hat den Erstarrungsp. 97° und gibt bei der Oxydation ein in kleinen weißen Nadeln krystallisierendes Produkt von etwa 150° Schmelzpunkt, das beim Auflösen in konz. H_2SO_4 keine oder fast keine blaue Fluorescenz zeigt. Dieser Körper ist, von Gladstone und Tribe ganz übersehen worden, und leider mußte ich ebenfalls wegen der geringen Menge des erhaltenen Produktes von seiner weiteren Untersuchung absehen. Ich glaube indessen, daß der Körper mit dem bei 200° schmelzenden isomer ist.

Der Körper paßt nicht auf β - oder γ -Pyrokresol, die bei 104 resp. 128° erstarren sollen.

Das dritte isomere m-Dimethylxanthen konnte ich nicht finden, doch scheint das Xanthon desselben schon bekannt zu sein; denn O. C. Weber¹⁰⁾ hat aus m-Homosalicylsäure ein symmetrisches Dimethylxanthon von der Stellung 3. 6 (III) erhalten. Dasselbe schmilzt nach seiner Angabe bei 166° , während die beiden hier beschriebenen Xanthe bei 172 — 173° resp. bei 150° schmelzen. (Vgl. Nachschrift.)

III. Aluminium-p-kresylat.

Im p-Kresol löst sich Aluminium in der Siedehitze ebenfalls glatt auf. Das erhaltene Al-p-kresylat wurde der Destillation unterworfen, und das Destillat zweimal rektifiziert. Das schließlich butterartige Endprodukt wurde mit Benzol verrührt und abgesaugt. Ich erhielt so:

1. zurückgebildetes p-Kresol,
2. p-Kresyläther, den ich allerdings nicht isolierte;
3. das p-Pyrokresol $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$;
4. einen leicht löslichen, in farblosen Nadeln krystallisierenden Körper vom Schmelzp. 80° , Siedep. 315° ;
5. etwas flüssig bleibendes Öl.

Vorläufig beschäftigt mich nur der Körper unter 3, während 4 und 5 später besprochen werden sollen.

Zu 3. Das symmetrische p-Dimethylxanthen, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$, zeigt den von Gladstone und Tribe angegebenen Schmelzp. 168° und erstarrt bei etwa 146° . H. Schwarz scheint es also nicht in Händen gehabt zu haben. Das Verhalten gegen H_2SO_4 ist dasselbe wie bei den anderen Xanthenen. Mit CrO_3 entsteht das in gelblichen Nadeln krystallisierende Xanthon vom Schmelzp. 143° , welches auch schon auf anderem Wege von Bistrzycki und Kosta-necki¹⁰⁾ erhalten wurde. Die Stellung der Methylgruppen ist daher 2. 7.

In konz. H_2SO_4 löst sich das p-Dimethylxanthon mit gelber Farbe und intensiv hellblauer Fluorescenz wie Xanthon; am Licht färben sich die gelblichen Nadeln rot.

⁹⁾ Ber. 23, 1745 [1892].

¹⁰⁾ Ber. 18, 1088 [1885].

IV. Aluminium-o-kresylat.

Orthokresol reagiert in der Siedehitze auf Aluminium erst nach Zusatz von etwas Jod; alsdann erfolgt ebenfalls glatte Lösung. Das Aluminat wurde mehrfach umdestilliert, und schließlich das Destillat mit Natronlauge behandelt. Das zurückgebildete o-Kresol geht in Lösung, und die verbleibenden neutralen Öle geben schließlich Orthokresoläther und höher siedende Körper.

Die aus den von 300–320°, 320–340°, 340–400° und über 400° aufgefundenen Fraktionen sich abscheidenden Krystalle lassen sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigen und ergeben schließlich als Endprodukte:

1. einen farblosen Körper von etwa 144° Schmelzpunkt,
2. einen farblosen Körper von etwa 188° Schmelzpunkt,
3. einen gelben, grünfluoreszierenden Körper von etwa 217° Schmelzpunkt,
4. ein flüssigbleibendes Öl, Siedep. über 400°.

Zu 2. Die geringe erhaltene Substanzmenge gestaltet die Arbeit äußerst mühselig; aus der bei 188° schmelzenden Krystallisation erhielt ich ein bei 168° schmelzendes, nicht völlig reines Oxydationsprodukt. Das erwartete 4, 5-Dimethylxanthon aus o-Homocoumarinsäure¹¹⁾ soll bei 171–172° schmelzen.

Der gelbe Körper 3 löst sich äußerst leicht in konz. H₂SO₄, dies Verhalten wurde zur Reinigung von 2 benutzt. Die hochsiedenden Anteile sollen ebenfalls anschließend besprochen werden.

Es wäre interessant, nun noch die Körper zu studieren, welche bei der Destillation eines Gemisches der Aluminate von Phenol mit o-, m- und p-Kresol oder zweier Kresole sich bilden. Theoretisch möglich und schon teilweise anderweitig dargestellt sind dabei vier Monomethyl- und außer den fünf aus den einzelnen Kresolen herstellbaren noch fünf Dimethylxanthene aus je zwei Kresolen. Da nun im Rohphenol des Steinkohlenteers alle drei Kresole neben Phenol vorhanden sind, so ist anzunehmen, daß das rohe Pyrokresol ein Gemenge von Xanthen mit allen diesen Körpern ist, und daß das β- und γ-Pyrokresol von Schwarz, die ich bisher nicht identifizieren konnte, durch Kombination verschiedener Kresole entstanden sind. Da ferner in dem Rohphenol auch die Xylenole vorkommen, können auch noch die sechs unsymmetrischen Dimethylxanthene vorhanden sein.

Unsymmetrische Dimethylxanthone sind schon einige bekannt¹²⁾.

V. Am mittelständigen Kohlenstoff phenylierte Xanthene.

Zu I. 4. Wie ich bereits erwähnt habe, erhält man bei der Zersetzung von Al-Phenylat und -Kresylaten am Ende der Destillation sehr hochsiedende, nicht erstarrende Körper. Gladstone und Tribe vermuteten in denselben den Kohlenwasserstoff C₁₂H₈ (oder richtiger C₁₂H₆); fanden aber bei einer Elementaranalyse nur 87,5% C.

Ich habe nun zunächst das aus dem Phenylat erhaltene Öl mehrfach umdestilliert und erhielt schließlich

- a) ein gelbes Öl mit grüner Fluoreszenz, bis 400° siedend;
- b) ein rotes Öl mit grüner Fluoreszenz, über 400–430° siedend.

Zu a). Das Öl a) fing ich in zwei Hauptfraktionen

1. von 355–365° und
2. von 365–375° auf. Die Verbrennungsanalyse ergab für

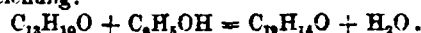
1. 88,27% C und 5,56% H und für:

2. 88,02% C und 5,66% H,

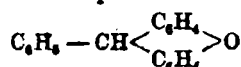
berechnet für Phenylxanthene

$$C_{12}H_{10}O = 88,38\% \text{ C und } 5,43\% \text{ H.}$$

Dieses Öl ist also aus dem Xanthen C₁₂H₁₀O entstanden durch Eintritt eines Phenylrestes an Stelle eines Atoms Wasserstoff, indem das bei der Zersetzung auftretende Phenol eingewirkt hat nach der Gleichung:



Ich nahm nun an, daß der Angriff auf einen Methylenwasserstoff erfolgt sei, und der neue Körper demnach die Struktur



besitze.

¹¹⁾ M. Schöpf, Ber. 25, 3643 [1892].

¹²⁾ Bunge, Diss. Jena 1899.

Wenn diese meine Annahme richtig war, so hatte ich aber ein Triphenylmethanderivat vor mir und mußte auch die für den Nachweis von Triphenylmethan entscheidende bekannte Fuchsinreaktion erhalten.

Der Erfolg war ein überraschender.

Durch Auflösen des Öles C₁₈H₁₄O in kalter rauchender Salpetersäure und Fällen mit Wasser erhielt ich ein gelbes, amorphes Nitroprodukt. Dasselbe wurde mit Zinkstaub in Eisessiglösung reduziert, die gebildete braune Base mit Ammoniak gefällt, und diese Fällung mit konz. Salzsäure an der Luft erhitzt.

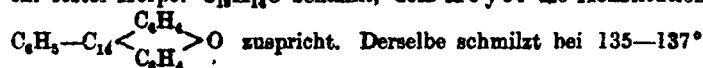
Ich erhielt eine braungelbe Lösung und dann ein braunes, amorphes Salz, das sich in Wasser mit dunkelrotbrauner Farbe leicht löste, besonders bei etwas Säureüberschuß. Von Kochsalz wurde das salzsaure Salz in braunen Flocken gefällt, von Zinkstaub seine Lösung entfärbt.

Natronlauge fällte braune Flocken, die sich in Äther mit gelber Farbe lösten. In konz. H₂SO₄ löste sich die ausgefällte Base mit gelbbrauner Farbe (Rauchtopasfarbe) und stark grüner Fluoreszenz; beim Verdünnen mit Wasser wurde die Lösung heller.

Es treffen also alle Reaktionen ein, die für Triphenylmethan beweisend sind, nur daß ein braunes statt des gewöhnlichen roten Fuchsin entsteht. Die neutrale oder schwach essigsaure Lösung des salzsauren Farbstoffes färbte nun auch in der Tat Wolle und Seide ungebeizt echt hellbraun. Der Farbstoff, den ich *Xanthebraun* nennen möchte, ist Repräsentant und Anfangsglied einer neuen Körperklasse, ein innerer Äther des Fuchsin. Seine Konstitution entspricht der Formel:



Aus den Arbeiten Rich. Meyers¹³⁾ und seiner Schüler über die Konstitution des Fluorans und Fluoresceins ist nun aber auch ein fester Körper C₁₈H₁₄O bekannt, dem Meyer die Konstitution



Das oben beschriebene flüssige Phenylxanthene schied nun nach einem vielmonatlichen Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in Krusten derbe, glänzende, farblose Krystalle ab, die nach scharfem Abpressen zwischen Fließpapier direkt den Schmelzp. 138–140° zeigten und bei etwa 80° wieder erstarrten, also mit dem Meyerschen Phenylxanthene identisch sein dürften.

Aus diesem Verhalten meines Destillates scheint hervorzugehen, daß dasselbe ein Gemisch von festem Phenylxanthene von Rich. Meyer mit einem flüssigen Isomeren ist, wenn nicht gar dieser flüssige Anteil vielleicht eine Dihydroverbindung von Phenylxanthene darstellt. Der Befund der Verbrennungsanalyse läßt die Annahme ebenfalls zu, daß ein solcher wasserstoffreicherer Körper gleichzeitig mit vorhanden ist.

Zu b). Das bei der Zersetzung von Aluminiumphenylat entstandene, oberhalb 400° siedende Öl wurde ebenfalls analysiert und ergab:

1. 89,25% C und 5,36% H,
2. 89,67% C und 5,20% H,

berechnet für Diphenylxanthene = (C₆H₅)₂C(C₆H₄)₂O = C₂₆H₁₈O = 89,82% C und 5,36% H¹⁴⁾.

Zu II. 4. Das bei der Zersetzung von Metakresol-Aluminat erhaltene hochsiedende Öl fing ich auf

1. zwischen 370–385°,
2. zwischen 385–400°.

Die Elementaranalyse ergab für

1. 88,25% C und 6,6% H,
2. 88,50% C und 6,5% H,

berechnet für C₂₂H₂₀O oder m-Tolyldimethylxanthene 88,0% C und 6,67% H.

¹³⁾ Ber. 25, 1335, 2118, 3586 [1892].

¹⁴⁾ Anmerkung bei Drucklegung. Allerdings hat später Ullmann (Ber. 37, 2371 [1904]) auf anderem Wege hergestelltes Diphenylxanthene als glänzende, farblose Krystalle von 290° Smp. beschrieben, die ich nicht beobachtet habe. Vielleicht gilt also hier dasselbe wie im Schlusatz zu a).

Der höhere Kohlenstoffgehalt der analysierten Proben dürfte von beigemengtem Ditolylprodukt herrühren. Mit rauchender Salpetersäure usw. behandelt, wie oben beschrieben, gab das Öl ebenfalls einen braunen Farbstoff, der mit einem lila Stich Wolle und Seide braun färbt.

Zu III. 4. Aus Parakresol-Aluminat wurde als hochsiedender Körper eine in weißen Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzp. 80° erhalten. Eine Analyse davon ist nicht ausgeführt; da aber dieser Körper ebenfalls einen braunen Farbstoff gibt, der wieder mit lila Stich färbt, so glaube ich, ihn als p-Tolylidimethyl-xanthen ansprechen zu dürfen.

Zu III. 5. Das hochsiedende flüssige Öl wurde wegen Unterbrechung der Arbeit nicht untersucht.

Zu IV. 4. Die höchst siedenden Körper aus Orthokresol-Aluminat konnte ich nicht weiter untersuchen, habe indessen aus dem über 400° siedenden Öl ein Xanthenbraun erhalten.

VI. Beziehungen zu den höchst siedenden Steinkohlenteer-Bestandteilen.

Das hohe spezifische Gewicht der flüssigen, von mir als phenylierte Xanthene angesprochenen Körper, das zwischen 1,13 und 1,14 liegt, die Eigenschaft, sich an der Luft dunkel zu färben und eine stark grüne Fluoreszenz anzunehmen, machte unwillkürlich aufmerksam auf die hochsiedenden Anteile des Steinkohlenteers, welche dasselbe hohe spezifische Gewicht erreichen, an der Luft nachdunkeln und grüne Fluoreszenz annehmen — die green oils oder Anthracenöle (Teerfettöle).

Ich suchte, diesen scheinbar zufälligen Ähnlichkeiten greifbarere Gestalt zu geben, und behandelte direkt eine Probe von oberhalb 300° siedendem Anthracenöl mit rauchender Salpetersäure und dann weiter wie oben beschrieben.

Durch Reduktion des gelben Nitrokörpers erhielt ich nun in der Tat braune Farbstoffe. Dieselben sind als HCl-Salze in Wasser verschieden leicht löslich und färben Wolle und Seide im neutralen oder schwach essigsauren Bade direkt braun, und zwar geben sie Nuancen von Grünlichbraun (Oliv) bis Violettbraun (Lila) und selbst Grau.

Damit glaube ich wahrscheinlich gemacht zu haben, daß ein Bestandteil der bisher unerforschten Anthracenöle Triphenylmethanderivate und speziell flüssiges „Phenyl- und Diphenylxanthen“ und Homologe derselben ausmachen. Diese Annahme dürfte noch weitere Aufschlüsse über den Vorgang bei Verkokung der Steinkohle und sogar über die Art der im Pech und in der Kohle enthaltenen chemischen Verbindungen ergeben.

Nachschrift: Vorstehende Arbeit wurde bereits 1895 abgeschlossen und von Franz Zmerzlikar sen.¹⁵⁾ angekündigt,

¹⁵⁾ Angew. Chem. 8, 468 [1895].

Anmerkung. Die von Zmerzlikar beschriebenen Zerstörungen der Karbolsäureblasen und die Bildung von Pyrokresolen treten nur auf, wenn das Rohphenol Phenolnatron enthält, Eisen wird durch Phenolnatron beim Siedepunkt des Phenols angegriffen

aber aus mancherlei Gründen bisher nicht veröffentlicht. Sein Sohn Franz Zmerzlikar jun. veröffentlichte 1910¹⁶⁾ den Nachweis, daß α -Pyrokresoloxyd und das Webersche Xanthon identisch sind und obengenannter Formel III entsprechen. Rich. Möhlau, dem mein Manuskript bereits 1895 vorgelegen hat, veröffentlichte 1916¹⁷⁾ einen selbstangestellten Versuch über Zersetzung von Aluminiumphenolat durch Hitze.

Die höchst siedenden flüssigen Körper des Abschnitts V sind indessen von keinem der bisherigen Bearbeiter beachtet worden, scheinen mir aber das allergrößte Interesse zu verdienen wegen ihrer Beziehungen zu den Teerfettölen und zum Pech.

Ich halte deshalb die nachträgliche Veröffentlichung meiner Arbeit in vollem Umfange auch heute noch nicht für zu spät und glaube, daß sie in einer Zeit der Errichtung von wissenschaftlichen Instituten für die Erforschung der Kohle manche Anregungen zur Weiterarbeit geben kann.

Berlin, November 1918.

[A. 172.]

Zuschrift an die Schriftleitung.

Im vorigen Jahrgang dieser Zeitschrift¹⁾ befindet sich ein Referat über H. Eckenroth: Lupinenhaltige Kaffee-Ersatzstoffe. Darn wird angegeben, daß die in den Lupinen enthaltenen Bitterstoffe, Alkaloide und Saponine durch den Röstprozeß nicht vollkommen zerstört werden. Vf. warnt daher öffentl. vor versch. edenen lup. n. halt. gen. Kaffee-Ersatzmitteln und regt sogar an, daß eine geregelte Verwendung von Lupinen in Deutschland zum Gesetz werde.

Dieser Äußerung, die eine ganz irrtümliche Beurteilung der Lupinen beweist, muß ich ganz entschieden entgegen treten, soweit sie wirklich entbitterte Lupinensamen betrifft. Abgesehen von den Alkaloiden enthalten die Lupinen überhaupt keine Saponine, wie Geh.-Rat Kobert immer wieder und ich in letzter Zeit in mehreren eingehenden Proben festgestellt haben. Meines Erachtens hat sich Eckenroth nicht bemüht, sich wirklich entbitterte Lupinen zu verschaffen, zu deren Herstellung es in Deutschland mehrere Fabriken gibt. Besitzen nun die Lupinensamen keine Alkaloide mehr, so ist es doch ganz selbstverständlich, daß auch die gerösteten Samen keine solchen haben, somit auch nicht nachteilig nach Genuß eines Aufgusses wirken können, wie ich sowie auch Prof. Kobert festgestellt haben.

Dr. Gonnermann.

wie von Schwefelsäure unter Bildung von Eisenphenolat, welches durch Zersetzung wie Aluminiumphenolat Xanthen bildet. Der gleichzeitig entstehende Phenoläther gibt dem Reinphenol einen süßlichen Geruch.

¹⁶⁾ Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Bd. 119, Abt. IIb, S. 711 vom Juni 1910.

¹⁷⁾ Ber. 49, 168 [1916].

¹⁾ Angew. Chem. 31, II, 388 [1918].