

im zugeschmolzenen Rohre in das Ammoniumsalz der Sulfisäure übergeführt, dieses darauf durch Kochen mit Aetzbaryt in das Bariumsalz, welches in schwach citronengelben, glänzenden Blättchen mit 1 Mol. Wasser auskristallisierte.

Amidosulfobenzolsäuren. 30'g Anilin wurden nach dem von Schmitt¹⁾ angegebenen Verfahren mit rauchender Schwefelsäure sulfurirt. Eine zunächst versuchte Trennung des Gemisches der Bariumsalze scheiterte an der geringen Löslichkeitsverschiedenheit der Salze. Es konnten bei fortgesetzter, fractionirter Krystallisation nur 44 pCt. sulfanilsaures Barium erhalten werden. Besser gelang die Trennung der Säuren. Ich löste daher das erhaltene Krystallgemisch der Amidosulfobenzolsäuren in viel Wasser und brachte die Lösung durch vorsichtiges Eindampfen zur Krystallisation. Die sich aus der noch sehr verdünnten Lösung ausscheidenden Krystalle wurden, da sie fast frei von Sulfanilsäure waren, beseitigt und die darauf in grossen Blättern krystallisirende Sulfanilsäure mittelst Bariumcarbonat in das Bariumsalz übergeführt, hierdurch gelang es zugleich das in geringer Menge noch beigemengte Anilinsulfat zu zersetzen und zu entfernen.

Die Gesammtmenge der aus den verschiedenen Krystallisationen der Amidosulfobenzolsäuren zum Zweck der Ausbeuteberechnung dargestellten Bariumsalze betrug 31 g (nicht ganz die Hälfte der theoretischen Ausbeute, es war nicht die gesamte Anilinmenge sulfurirt). An reinem, sulfanilsaurem Barium wurden erhalten 17.1 g, entsprechend 55.2 pCt.

Ich bin bei diesen Versuchen durch Hrn. F. Witting freundlichst unterstützt worden.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

369. Oscar Doeblner: Ueber die Verbindungen des Benzotrichlorids mit Phenolen und tertiären aromatischen Basen.

II. Mittheilung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCVI; vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

Vor einem Jahre²⁾ habe ich über die bemerkenswerthen Umwandlungen berichtet, welche das durch die eminente Fähigkeit der Farbstoffbildung ausgezeichnete Benzotrichlorid bei seiner Einwirkung auf Phenole und tertiäre aromatische Basen veranlasst. Die wissenschaftliche Bearbeitung des umfangreichen, hier vorliegenden Untersuchungsgebietes musste zunächst das Ziel im Auge haben, aus der Gesammtsumme des Materials die typischen Repräsentanten der beiden Gruppen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 120, 163.

²⁾ Diese Berichte XI, 1236.

von Verbindungen, die dem Benzotrichlorid ihre Entstehung verdanken, herauszugreifen und analytisch zu definiren. Zu diesem Zwecke erstreckte sich die Untersuchung in erster Linie auf das Produkt der Einwirkung des Benzotrichlorids auf Dimethylanilin, des Malachitgrün, über welches ich in der ersten Abhandlung berichtete. Die Analyse ergab, dass ein Mol. Benzotrichlorid mit zwei Mol. Dimethylanilin unter Austritt von 3 Mol. Salzsäure in Wechselwirkung tritt unter Bildung der Base $C_{23}H_{24}N_2$. Die fortgesetzte Untersuchung dieser im reinen Zustande farblosen und mit einem Mol. Wasser krystallisirenden Base und ihrer Abkömmlinge, welche ich demnächst im Zusammenhange mitzutheilen gedenke, hat die Richtigkeit jener empirischen Formel vollkommen bestätigt. Bereits in der ersten Mittheilung knüpfte ich hieran die Folgerung, dass die ganze Classe der vom Benzotrichlorid abstammenden Farbstoffe nach demselben einheitlichen Plane construirt sei, dass sie alle Abkömmlinge des Triphenylmethans und seiner Homologen seien.

Zur Begründung dieser Folgerung schloss sich nun zunächst die Aufgabe an, neben dem Repräsentanten der basischen Farbstoffe den Typus der Phenolfarbstoffe, die Verbindung des Benzotrichlorids mit dem Phenol $\text{ξαρ}'\text{εξοχη}'$ analytisch zu charakterisiren. Während die Verbindungen des Benzotrichlorids mit tertiären Basen grüne Farbstoffe darstellen, zeigen diejenigen mit Phenolen schon auf den ersten Blick eine grosse Aehnlichkeit mit der Rosolsäure und den Phtaleinen. Die Untersuchung des Phenolfarbstoffs lässt in der That über seine Beziehungen zum Triphenylmethan und zum Aurin keinen Zweifel. Sie bestätigt die Vermuthung, dass auch die Wirkung des Benzotrichlorids auf Phenol sich auf zwei Mol. unter Abspaltung von 3 Mol. Salzsäure erstreckt.

Farbstoff aus Benzotrichlorid und Phenol (Benzaurin).

Die Einwirkung des Benzotrichlorids auf Phenol geht am geeignetesten unter folgenden Bedingungen vor sich. Ein Mol. Benzotrichlorid wird mit zwei Mol. wasserfreiem Phenol in einer Schale vermischt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach wenigen Augenblicken beginnt unter Rothfärbung der Masse eine äusserst energische Salzsäureentwicklung. Die Reaction geht dann ohne Wärmezufuhr von selbst weiter und wird schliesslich durch Erwärmen auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung zu Ende geführt. Die Masse nimmt dabei eine stets dunklere Färbung und dickere Consistenz an und ist schliesslich in ein tief dunkelrothes Harz vom charakteristischen Metallglanz der Canthariden verwandelt, welches beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt. Das Harz hat in diesem Zustand vollkommen das Aussehen der rohen Rosolsäure. Zur Reinigung wurde zunächst das unveränderte Phenol durch Behandlung mit

Wasserdampf entfernt, sodann das Produkt wiederholt mit saurem schwefligsaurem Alkali in der Wärme behandelt. Nach wiederholter Behandlung blieb ein sehr blass gefärbtes, fadenziehendes Harz zurück, während der gereinigte Farbstoff aus der Lösung durch Erhitzen mit Salzsäure in Form harter, metallglänzender, rother Krüsten abgeschieden wurde. Der so gereinigte Farbstoff ist wenig löslich in Wasser, unter welchem er in der Hitze schmilzt; er ist leicht löslich in Alkohol und Aether mit gelber Farbe, leicht löslich in Eisessig, schwieriger in Benzol. In Alkalien löst er sich mit violettrother Farbe, die beim Stehen an der Luft allmälig verschwindet. Säuren fällen ihn in hellrothen Flocken wieder aus. Die violettrothe Farbe der alkalischen Lösung haftet nicht auf der Faser, die Lösung des freien Farbstoffs färbt goldgelb. Der Farbstoff schmilzt bei einer wenig über 100° liegenden Temperatur und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Reduction des Farbstoffs zu Dioxytriphenylmethan.

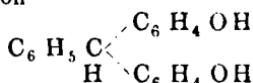
Da der Farbstoff selbst nicht im krystallisierten Zustand erhalten werden konnte, so galt es zunächst, ihn in besser definirbare, krystallisirende Derivate überzuführen. Er wurde deshalb, und zwar mit bestem Erfolge, zunächst der Einwirkung von Reduktionsmitteln unterworfen. Die goldgelbe, alkoholische Lösung des Farbstoffs wird bei längerem Erwärmen mit Zink und Salzsäure allmälig vollständig entfärbt. Nach dem Abdampfen des Alkohols hinterbleibt ein in Wasser unlöslicher, krystallinischer Körper, welcher vom Chlorzink durch Wasser getrennt wurde. Durch mehrmaliges Krystallisiren aus stark verdünntem Weingeist gelang es leicht, den Leukokörper im Zustande der Reinheit darzustellen. Er bildet prachtvoll glänzende, schwach gelb gefärbte Nadeln und zeigt die Eigenschaften eines Phenols, indem er sich in Alkalien farblos löst und durch Säuren wieder unverändert abgeschieden wird. Der Schmelzpunkt wurde bei 161° C. beobachtet. Der Körper ist unlöslich in kaltem, schwer in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Die Analyse führte zu der Zusammensetzung $C_{19}H_{16}O_2$.

Gefunden				Berechnet			
C	82.20	81.81	pCt.	C_{19}	228	82.61	pCt.
H	6.31	6.41	-	H_{16}	16	5.79.	-
O	-	-	-	O_2	32	11.60	-
				276		100.00 pCt.	

Der Leukokörper $C_{19}H_{16}O_2$ ist demnach aus dem Farbstoff $C_{19}H_{14}O_2$ durch Aufnahme von zwei At. Wasserstoff entstanden zu denken. Erhitzt man die Leukoverbindung über ihren Schmelzpunkt an der Luft, so färbt sie sich allmälig röthlich und löst sich dann mit der dem Farbstoff eigenthümlichen, fuchsinothen Farbe in Alkalien. Oxydationsmittel, wie Kaliumbichromat in essigsaurer Lösung, bewirken ebenfalls, aber sehr unvollständig, den Uebergang in den Farbstoff.

Ferricyankalium giebt dagegen der Oxydation eine andere Richtung. Versetzt man die alkalische Lösung der Leukoverbindung mit Ferricyankalium, so fällt sofort ein amorpher, dunkelrother Niederschlag nieder, der in Alkalien völlig unlöslich ist, demnach ein anderes, vielleicht cedriretähnliches Oxydationsprodukt darstellt. Die Bildung des Leukokörpers durch Reduction des Farbstoffs und die Regenerirung des letzteren durch Oxydation des ersten lässt kaum einen Zweifel darüber, dass beide in derselben Beziehung zu einander stehen, wie die Base des Malachitgrüns zu ihrer Leukoverbindung oder wie die Rosolsäure zur Leukorosolsäure.

Es gelang bis jetzt nicht, die Anzahl der Hydroxylgruppen des Leukokörpers direct durch den Versuch zu ermitteln, da die Acetylverbindung noch nicht in wohl definirbarem Zustande erhalten wurde. Indess lässt die Bildungsweise desselben und die Analogie mit der Leukoverbindung des Malachitgrüns es kaum zweifelhaft erscheinen, dass ihm die Constitution



zukommt, dass er demnach nichts anderes als ein Dioxytriphenylmethan ist. Derselbe Körper wird sich voraussichtlich durch Einwirkung von Benzalchlorid oder Bittermandelöl auf Phenol bilden.

Verbindung des Farbstoffs mit Essigsäureanhydrid.

Für die Ermittelung der Constitution des aus Benzotrichlorid und Phenol gebildeten Farbstoffs liefert die Thatsache einen wesentlichen weiteren Anhaltspunkt, dass es mit Leichtigkeit gelingt, ihn in eine durch charakteristische Eigenschaften scharf gekennzeichnete Acetverbindung überzuführen. Erwärmst man den Farbstoff gelinde mit der genügenden Menge Essigsäureanhydrid, so verschwindet in kurzem die rothe Färbung und nach der Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids durch Erhitzen mit Wasser scheidet sich ein farbloser, krystallinischer Körper ab. Derselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in grossen, rhomboedrischen, farblosen Krystallen, deren Form indess die krystallographische Messung näher feststellen wird. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren erzielt man Krystalle von erheblichen Dimensionen. Der Schmelzpunkt liegt bei 119°. Die Analyse der Acetverbindung führte zur Formel:

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2 + (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}$.					
Gefunden		Berechnet			
C	73.47	72.86 pCt.	C ₂₃	276	73.40 pCt.
H	6.13	5.85 -	H ₂₀	20	5.32 -
O	-	- -	O ₅	80	21.28 -
				376	100.00 pCt.

Die Acetverbindung trägt eine auffallende Beständigkeit zur Schau. Selbst durch längeres Kochen mit Wasser wird sie nicht verändert. Alkalien sind in der Kälte ohne alle Einwirkung. Erst beim längeren Erhitzen mit Alkalien wird sie in Essigsäure und den ursprünglichen Farbstoff gespalten, welcher letztere sich mit der ihm eigenthümlichen, fuchsinsrothen Farbe löst. Alkoholisches Kali bewirkt die Zersetzung rascher. Conc. Schwefelsäure führt sie sofort herbei.

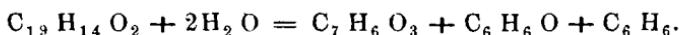
Spaltung des Farbstoffs durch schmelzendes Kali.

Es liess sich voraussehen, dass ein weiterer Einblick in die Constitution des Farbstoffs aus den Produkten seiner Zerlegung durch Schmelzen mit Kali würde gewonnen werden können. Zu diesem Zweck wurde der Farbstoff mit einem grossen Ueberschuss von Kalhydrat unter Zusatz von wenig Wasser in einem Silbertiegel vorsichtig zusammengeschmolzen, bis die violettrote Färbung eben verschwand. Es entwichen dabei brennbare Dämpfe, die sich durch den Geruch als Benzol zu erkennen gaben. Aus der wässerigen Lösung der Schmelze schied sich in geringer Menge beim Ansäuern ein aus verfilzten, feinen Nadeln bestehender, farbloser Körper ab, der von noch unzersetztem Farbstoff durch heisses Wasser getrennt wurde. Nach mehrmaligem Umkristallisiren aus heissem Wasser erhielt man den Körper in haarfeinen Nadeln, die den Schmelzpunkt 210° zeigten und sich in ihren Eigenschaften als identisch mit dem von Städel¹⁾ beschriebenen Dioxybenzophenon, $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$, erwiesen, welches auch als Spaltungsprodukt des Aurins²⁾ und des Phenolphaleins³⁾ beobachtet wurde. Eine Analyse wurde allerdings bisher nicht ausgeführt. Aus der Mutterlauge wurde durch Aether eine Säure isolirt, welche aus wenig Wasser in farblosen, grossen Prismen krystallisierte und den Schmelzpunkt (209°) der Paraoxybenzoësäure zeigte. Die Identität wurde durch die Analyse des Silbersalzes bestätigt.

Gleichzeitig wurde das Auftreten von Phenol constatirt. Die Bildung des Dioxybenzophenons aus dem Farbstoff $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2$ erklärt sich durch die Gleichung:



Die Bildung der Paraoxybenzoësäure durch die Gleichung:



¹⁾ Städel, Ann. Chem. Pharm. 194, 335.

²⁾ Graebe u. Caro, diese Berichte XI, 1848.

³⁾ Baeyer u. Burkhardt, ibid. XI, 1299.

Constitution des Farbstoffs aus Phenol und Benzotrichlorid.

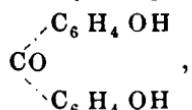
Die Gesammtheit der hier mitgetheilten Thatsachen giebt eine ziemlich klare Vorstellung von der Constitution des aus Benzotrichlorid und Phenol gebildeten Farbstoffs. Die Analyse der Leukoverbindung und der Acetverbindung führt bestimmt zu der empirischen Formel



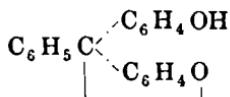
Die Reaction geht unzweifelhaft im Sinne der Gleichung:



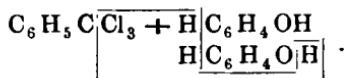
vor sich. Die Bildung des Dioxybenzophenons,



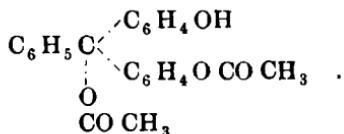
beim Schmelzen des Farbstoffs mit Kali deutet ferner entschieden darauf hin, dass das Benzotrichlorid in den Kern der beiden Phenolmoleküle eingreift. Mit grosser Wahrscheinlichkeit gelangt man demnach zu der Constitutionsformel:



gebildet nach dem Schema:



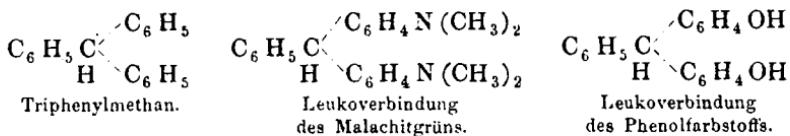
Die Acetverbindung erhält die Formel:



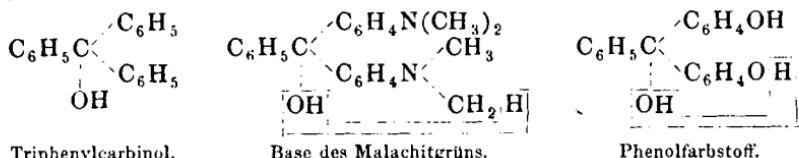
Diese Auffassung entspricht der Formel des Malachitgrüns sowie der von Graebe und Caro aufgestellten Rosolsäureformel. Sie wurde auch von letzteren Forschern bereits geäussert¹⁾.

Die Untersuchung hat demnach ergeben, dass die Wechselwirkung des Benzotrichlorids mit Phenol nach demselben Gesetz erfolgt, nach welchem es auf Dimethylanilin einwirkt. In beiden Fällen entstehen Abkömmlinge des Triphenylmethans, und zwar sind in einem Fall zwei Ammoniakreste, im anderen zwei Wasserreste substituiren eingetreten. In übersichtlicher Weise tritt die Analogie in der Zusammenstellung hervor:

¹⁾ Graebe und Caro, diese Berichte XI, 1851.



Die Farbstoffe selbst sind die entsprechenden Derivate des Triphenylcarbinols resp. deren Anhydride:



Die Verbindungen des Benzotrichlorids mit Dimethylanilin und Phenol sind nun die Typen für die beiden Gruppen der basischen und der phenolartigen, vom Benzotrichlorid abstammenden Farbstoffe, deren Untersuchung mich noch beschäftigt. Sie alle sind im Wesentlichen nach demselben Princip gebaut.

Bemerkenswerth ist es, dass auch die Einwirkung des Benzotrichlorids auf Benzol sich wesentlich nur auf zwei Moleküle zu erstrecken scheint. Versuche, welche Hr. Giuseppe Magatti auf meine Veranlassung nach dieser Richtung ausführte, liessen durch die Einwirkung des Benzotrichlorids auf Benzol bei Gegenwart eines Chlormetalls nicht zu dem erwarteten Tetraphenylmethan $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ gelangen. Vielmehr wurde aus dem Einwirkungsprodukt nur Triphenylmethan in geringer Menge durch Fractionirung isolirt. Dasselbe wurde durch mehrere Analysen (gefunden 93.11 pCt. C, 6.61 pCt. H; 93.01 pCt. C, 6.99 pCt. H; berechnet 93.44 pCt. C, 6.56 pCt. H), durch den Schmelzpunkt (96°) und durch die Ueberführung in Triphenylcarbinol (Schmelzp. 156°) identifizirt.

Die Beziehungen der vom Benzotrichlorid abstammenden Farbstoffe zur Gruppe des Rosanilins und der Rosolsäure sind in die Augen fallend. Nach den neueren Untersuchungen sind die letzteren Farbstoffe die dreifach substituirten Derivate des Triphenylmethans, während in den Farbstoffen aus Benzotrichlorid die eine Phenylgruppe des Triphenylmethans noch intact ist. Von hervorragendem Interesse ist nun die Aufgabe, die dem Rosanilin entsprechende Base $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2$, deren mögliche Bildungsweisen vorgezeichnet sind, vom Benzotrichlorid ausgehend, darzustellen. Ueber die Resultate dieser Versuche, sowie über die Fortsetzung der Untersuchung dieser ganzen Gruppe von Verbindungen werde ich bald Weiteres berichten.