

**478. A. d. Claus: Das Produkt der Einwirkung von Oxalsäure auf Resorcin in höherer Temperatur: Resorcin-Oxalein.**

(Eingegangen am 16. November.)

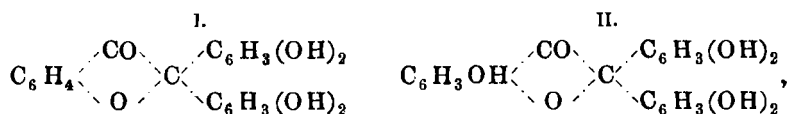
Vor 4 Jahren habe ich in Gemeinschaft mit Andreae (diese Berichte X, 1305) die oben genannte Reaktion beschrieben, und den dabei entstehenden Körper den Analysen nach als Diresorcinketon angesprochen. Als dann kurz nachher durch Caro und Graebe (diese Berichte XI, 1116) die Constitution des Aurins und der Rosolsäure klargelegt war, veranlasste mich der Gedanke, unser sogenanntes Resorcinketon könnte eine diesen Farbstoffen analoge Zusammensetzung  $C_{19}H_{24}O_6$  haben, die Versuche über das bei Einwirkung von Oxalsäure auf Resorcin bei  $200^{\circ}$  C. entstehende Produkt in Gemeinschaft mit Hrn. Boris-Monblit wieder aufzunehmen. Während nun allerdings die mit dem bei  $120^{\circ}$  C. getrockneten Produkt ausgeführten Analysen diese Vermuthung zu bestätigen schienen, führten andere Beobachtungen — namentlich die Thatsache, dass die Kalischmelze beträchtliche Mengen Oxalsäure ergibt, sowie die Untersuchung der bromirten Derivate — zu dem Schluss, dass unserer Verbindung, in deren Molekül noch die beiden verbundenen Kohlenstoffatome der Oxalsäure unverändert enthalten seien, eine Molekularformel mit 20 Kohlenstoffatomen zukomme.

Die Mittheilung dieser schon vor länger als Jahresfrist ausgeführten Untersuchungen<sup>1)</sup> hatte ich jedoch immer noch verzögert, weil man zunächst noch zwischen 2 Formeln für das Molekül mit  $C_{20}$  schwanken konnte; nach den aber im letzten Jahr bei den, in Gemeinschaft mit Hrn. Lange fortgesetzten Studien gemachten Erfahrungen glaube ich nun auch in dieser Beziehung zu einer definitiven Erledigung der Frage gelangt zu sein. Danach kommt unserer Verbindung die Formel  $C_{20}H_{14}O_7$  resp.  $C_{20}H_{12}O_8$  zu, und ihrer Entstehung nach wird man sie passend als Resorcinoxalein bezeichnen.

Das Oxalein entsteht, wie schon früher hervorgehoben wurde, nur unter starkem Druck. Durch Erhitzen von entwässerter Oxalsäure und Resorcin in offenen Gefäßen kann es daher nicht erhalten werden, und auch im geschlossenen Rohr muss das Gemisch auf  $200^{\circ}$  C. erhitzt werden, damit die gewünschte Reaktion eintritt. Dabei fanden wir, dass es nicht nöthig ist, wie es von uns zuerst angegeben ist, 2 Moleküle Oxalsäure auf 1 Molekül Resorcin anzuwenden, sondern dass ein Molekül des ersteren auf 1 Molekül des letzteren genügt, um eine gleich gute Ausbeute (bei viel geringerer Gefahr der Explosion der Röhren) zu erhalten. Während nach der

<sup>1)</sup> Vergl. Boris-Monblit, Inaug.-Dissert. Freiburg i/B., August 1880.

weiter unten gegebenen Entstehungsgleichung des Oxaleins nur 1 Moleküle Oxalsäure auf 3 Moleküle Resorcin verlangt werden, scheint die übrige Menge Oxalsäure nöthig zu sein, um durch ihre gasförmigen Zersetzungsprodukte den nöthigen Druck zu erzeugen. Denn bringt man weniger, als die oben vorgeschriebene Menge Oxalsäure, zur Reaction, so nimmt die Ausbeute an dem gewünschten Produkt sehr ab. — Die Erklärung des ganzen Vorgangs finde ich nun im wesentlichen darin, dass bei dem hohen Druck in den Röhren Oxalsäureanhydrid, ohne zu zerfallen, bestehen kann, und dass dieses als solches mit dem Resorcin in Umsetzung tritt. Analog der Entstehung des Fluorescins tritt zunächst eins der Oxalsäuresauerstoffatome mit 2 Atomen Wasserstoff zweier Moleküle Resorcin zu Wasser zusammen, und die aus dem letzteren bleibenden Reste  $[C_6H_3(OH)_2]$  treten an die Stelle des Sauerstoffatoms in den Oxalsäurerest ein; dabei bleibt aber nicht, wie bei der Fluoresceinbildung, die Reaction stehen, sondern auch das anhydrische Sauerstoffatom des Oxalsäureanhydrids nimmt an der Reaction Theil und zieht ein drittes Molekül Resorcin in dieselbe hinein. Das letztere aber würde sich nun a priori in 2 verschiedenen Weisen auffassen lassen, nämlich einmal so, dass aus dem dritten Resorcinmolekül beide Hydroxylgruppen austreten und der Rest  $C_6H_4$  — oder so, dass aus demselben eine Hydroxylgruppe und ein Wasserstoffatom austritt, und dann der Rest  $(C_6H_3OH)$  sich zwischen das anhydrische Sauerstoffatom und Kohlenstoff einschiebt. Man kommt so zu den beiden Formeln:



für welche es vor der Hand noch unerörtert gelassen werden soll, warum die Bindung der Reste  $C_6H_4$  resp.  $C_6H_3OH$  an die Carbonylgruppe und nicht an das andere Kohlenstoffatom des Oxalsäurekernes angenommen wird; beide Formeln dürften a priori als gleichwahrscheinlich anzusehen sein, da für die Ableitung der ersteren durch Austritt von beiden Hydroxylgruppen aus einem Resorcinmolekül sich die einfache Erklärung ergäbe, dass aus den beiden Hydroxylgruppen ein Molekül Wasser entsteht und das zweite Sauerstoffatom ein Molekül Oxalsäure zu Kohlensäure oxydirt. — Die Ergebnisse der folgenden Untersuchungen schliessen wohl die Formel I mit voller Sicherheit aus.

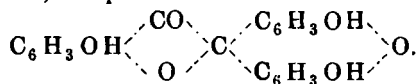
Das aus verdünnter, alkoholischer Lösung durch Eindunsten oder durch Fällen mit Wasser erhaltene Oxalein bildet lufttrocken ein rothes Pulver, welches sich in Aether ziemlich leicht löst; es entspricht in dieser Form der Zusammensetzung  $C_{20}H_{14}O_7$ :

	Berechnet	Gefunden
C	65.57	65.67 pCt.
H	3.83	4.28 -

Beim Erhitzen über 100° C. verliert dieses Präparat Wasser, wird aber erst bei etwa 150° C. vollkommen entwässert und entspricht dann der Formel  $C_{20}H_{12}O_6$ :

	Berechnet	Gefunden
C	68.9	68.26 68.6 pCt.
H	3.5	4.28 4.4 -

Die früher mit der bei 120° C. getrockneten Substanz erhaltenen analytischen Resultate, welche von 67—68 pCt. im Kohlenstoffgehalt schwanken, finden also ihre einfache Erklärung in dem Umstand, dass bei dieser Temperatur noch keine vollständige Entwässerung zu erzielen ist. — Das getrocknete Oxalein ist in Aether kaum mehr löslich, ganz analog den Angaben Baeyer's über Fluorescein (Lieb. Ann. 183, S. 6), und ist demnach wohl auch in analoger Weise als durch Anhydrisirung zweier Resorcinhydroxylgruppen entstanden aufzufassen, entsprechend dem Schema:



Auch in Alkohol ist das Anhydrit viel schwieriger löslich, als das nicht erhitzte Präparat, löst sich aber bei anhaltendem Kochen vollständig in Alkohol auf, und aus dieser Lösung wird durch Wasser wieder die hydratische Verbindung gefällt. Das Oxalein kann, ohne weitere Veränderung zu erleiden, bis auf 250° C. erhitzt werden, in höherer Temperatur wird es unter Abgabe von braunen Dämpfen und unter sblieSSLicher Verkohlung zersetzt. In Alkalien, wässrigen sowohl wie alkoholischen Lösungen löst es sich leicht; die concentrirten Lösungen sind intensiv roth bis braun gefärbt. Beim Verdünnen bis zur schwachgelben Färbung entwickeln die Lösungen äusserst lebhaft moosgrüne Fluorescenz und auch das nach so oft aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Präparat (deutliche Krystalle werden dabei nicht gewonnen) zeigt diese Reaktion in unvermindertem Grad. — Damit ist wohl die von Hrn. Nencki (Journ. pr. Chem. N. F. 23, 549) ziemlich unmotivirt ausgesprochene Meinung, „die von uns erhaltene Substanz sei mit dem von ihm Resaurin genannten Körper identisch“ definitiv<sup>1)</sup> beseitigt, wie auch seine Ansicht: „Aus den von Andreae und mir mitgetheilten Analysen ginge hervor,

<sup>1)</sup> Dagegen scheint Hrn Nencki die frühere Arbeit des Hrn. Gukassianz (diese Berichte XI, 1184) „über die Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Resorcin“ entgangen zu sein. Das von diesem Chemiker erhaltene Produkt müsete, wenn sich Nencki's Angabe über die Bildung von Aurin aus Phenol, Ameisensäure und Chlorzink bestätigt, wohl mit dem Resaurin identisch sein.

dass wir keineswegs reine Substanz in Händen gehabt hätten“ durch das oben in Betreff des Wassergehaltes Gesagte ihre Erledigung gefunden haben dürfte.

Wird Oxalein in heisse, concentrirte Kalilauge (etwa 5 Theile Kali und 1 Theil Wasser) eingetragen, so löst es sich mit dunkelblauer Farbe auf. Concentrirt man nun durch allmähliches Eintragen von festem Kali, während man durch vorsichtiges Erhitzen die Masse in Fluss erhält, so wird die Schmelze unter schwachem Blasentreiben nach und nach gelb. Die bis zu diesem Punkt erhitze Schmelze löst sich nach dem Erkalten in Wasser klar mit gelbrother Farbe auf, und aus dieser Lösung entsteht durch Uebersäuern nur ein höchst geringer, flockiger Niederschlag: Aus der sauren Flüssigkeit, die sich an der Luft bald braun färbt, konnte nur Resorcin und verhältnissmässig in beträchtlicher Menge Oxalsäure<sup>1)</sup> isolirt werden.

Versuche, durch Erhitzen des Oxaleins einerseits mit Wasser, andererseits mit alkoholischem Ammoniak im eingeschmolzenen Rohr (es wurde im ersteren Fall bis zu 270° C., im letzteren bis zu 200° C. erhitzt) zu ähnlichen Umsetzungen zu gelangen, wie sie für Aurin constatirt sind, ergeben Herrn Monblit trotz mehrfacher Wiederholung nur negatives Resultat; von dem, bei der trocknen Destillation mit Zinkstaub entstehenden, festen Produkt, das wir früher (diese Berichte X, 1306) als Diphenylketon angesprochen hatten, konnten wir bisher, obgleich grössere Mengen unseres Präparates dieser Reaktion geopfert wurden, keine zur Definition genügenden Mengen erhalten; als Hauptprodukt tritt immer, man mag den Versuch abändern, wie man will, Benzol und Phenol auf. — Unserer früheren Angabe über die Reduktion durch Zinnstaub in alkalischer oder essigsaurer Lösung haben wir Nichts hinzuzufügen.

Was ferner die von Andreae und mir schon vor 4 Jahren dargestellten Acetylverbindungen anbetrifft, so stimmen deren damals ausgeführte Analysen direkt auf die Di- und Triacetylverbin-

---

<sup>1)</sup> Ein Parallelversuch, den ich unter ganz den gleichen Umständen mit Rosolsäure ausführte, liess die wesentliche Verschiedenheit im Verlaufe beider Reaktionen klar hervortreten; die Rosolsäure zeigt sich viel beständiger! Etwa unter den gleichen Umständen, unter denen das Oxalein vollständig zersetzt ist, verliert auch die Rosolsäureschmelze ihre prachtvoll blutrothe Farbe und bildet, wenn man bei diesem Punkt das Erhitzen unterbricht, nach dem Erkalten eine schwach fahlrothe Masse, die sich mit gelber Farbe in Wasser löst; aber diese Lösung nimmt allmählich, beim Durchschütteln mit Luft schneller, wieder die rothe Farbe des rosol-sauren Kalis an und scheint auch beim Uebersäuern wieder Rosolsäure abzuscheiden. — Um eine Zersetzung der Rosolsäure zu bewirken, muss das Erhitzen der Schmelze über den oben bezeichneten Punkt hinaus noch einige Zeit fortgesetzt werden, bis die Schmelze nach vorübergehend eingetretenem Aufschäumen wieder ruhig fliesst: Ihre Lösung in Wasser scheidet nun auf Zusatz überschüssiger Säure nur geringe Mengen eines flockigen Niederschlages aus, entwickelt sehr lebhaft den Geruch von Carbolsäure, enthält aber keine Oxalsäure.

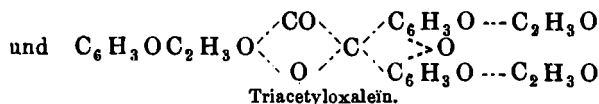
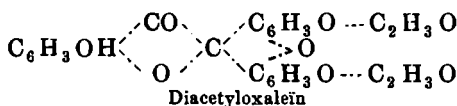
dung des Resorcinoxaleins: die durch einfaches Kochen mit Essigsäureanhydrid (l. c. 1306) erhaltene, gelbrothe Verbindung hatte finden lassen: C = 66.78 pCt. und 66.67 pCt. Die Formel:  $C_{20}H_{10}O_6 \cdot (C_2H_3O)_2$  verlangt: C = 66.57 pCt. — Die durch Erhitzen unseres Präparates mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 150° C. erhaltene, farblose Verbindung (Andrae, Inaug.-Dissert. S. 19) ergab bei den Analysen:

C	65.90	65.50 pCt.
H	3.89	3.98 -

Die Formel:  $C_{20}H_9H_6 \cdot (C_2H_3O)_3$  verlangt:

C	65.8 pCt.
H	3.7 -

Die aus diesen Versuchen festgestellte Thatsache, dass die Acetylierung zweier Hydroxylgruppen verhältnissmässig leicht, die der dritten Hydroxylgruppe dagegen viel schwieriger erfolgt, gestattet wohl nur die Interpretation, dass das letztere, schwerer zugängliche Hydroxyl der in die anhydrische Bindung des Oxalsäurerestes eingeschobenen Gruppe ( $C_6H_3 \cdot OH$ ) angehört, und bildet einen äusserst interessanten Analogiefall der von Hrn. Baeyer mehrfach hervorgehobenen Beobachtung, dass im Fluoresceïn die von der Phtalsäure stammende Gruppe ( $C_6H_4$ ) sich für die Einwirkung von Reagentien schwer, oder kaum zugänglich erweist. Daher ergaben sich folgende Strukturformeln:

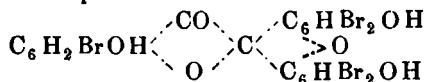


Durch Behandeln des Oxaleins mit berechneten Mengen (6 resp. 8 Atomen) Brom konnte bislang kein einheitliches Bromprodukt erhalten werden; dagegen entsteht bei Einwirkung eines grössern Ueberschusses von Brom, am besten durch anhaltendes Kochen in Schwefelkohlenstofflösung, leicht das gut definirte Pentabromoxaleïn. Diese Verbindung, die nach dem Trocknen ein feurig-dunkelrothes Pulver darstellt, kann bis 230° C. erhitzt werden, ohne zu schmelzen oder sich wesentlich zu verändern; bei gesteigerter Temperatur erleidet sie unter Verkohlung Zersetzung. — Erst nach dem Erhitzen auf 180° C. zeigt die Verbindung constantes Gewicht: Die mit der so getrockneten Substanz ausgeführten Analysen ergaben folgende Zahlen:

	I.		II.
C	32.39	32.84	32.89 pCt.
Br	53.54	53.01	— -
Die Formel: $C_{20}H_7Br_5O_6$ verlangt:			
	C	32.3 pCt.	
	Br	53.8 -	

Offenbar hatten auch Andreae und ich diese Verbindung unter Händen in dem Präparat, für das wir den Bromgehalt zu 53.42 und 53.7 pCt. fanden, für das sich aber damals keine einfache Formel ableiten liess.

Ich zweifle nicht, dass sich die für das Präparat II gefundenen, analytischen Differenzen (+ im Kohlenstoffgehalt und — im Bromgehalt) darauf zurückführen, dass die Einführung des fünften Bromatoms schwieriger vor sich geht, und dass dieselbe in die Gruppe ( $C_6H_3OH$ ) stattfindet, so dass die Struktur des Pentabromids dem folgenden Schema entspricht:



Das Pentabromoxaleïn bildet mit den Metalloxyden leicht Salze, von denen das aus der alkoholischen Lösung durch Aetzbaryt ausfallende Barytsalz von schön dunkelrother Farbe besonders zur Untersuchung geeignet schien; Hr. Monblit konnte dasselbe jedoch trotz aller Vorsicht nicht frei von kohlen-saurem Baryt erhalten: Nach unseren vielseitigen Untersuchungen scheint zunächst das Salz von der Formel:  $Ba.C_{20}H_6Br_5O_6$  auszufallen, welches aber die Hälfte seines Barytgehaltes leicht an Kohlensäure abgibt, so dass beim Auswaschen die Bildung von kohlen-sauerem Baryt nicht vermieden werden konnte: Bemerket sei nur, dass in den mit diesem Salz ausgeführten Analysen sich der Brom- und Kohlenstoffgehalt — nach Abzug natürlich der durch direkte Bestimmung festgestellten Carbonatmenge — immer genau in dem Verhältniss von 1 Br : 4 C herausstellten.

Rauchende Salpetersäure wirkt auf Oxaleïn ungemein heftig ein; auch bei fortwährendem Abkühlen von aussen erfolgt eine tiefergehende Zersetzung und die erhaltene Lösung enthält wesentlich Trinitroresorcin und bedeutende Mengen Oxalsäure, von welcher jedoch entschieden der grösste Theil durch weitere Zersetzung aus dem erstern gebildet ist. — Behandelt man Oxaleïn mit nicht rauchender, concentrirter Salpetersäure unter schwachem Erwärmen, so löst es sich jedoch unter fortwährender Entwicklung von Kohlensäure mit dunkelrother Farbe auf und in der Lösung befindet sich nun neben Oxalsäure und Styphninsäure auch ein Nitroderivat des Oxaleïns, das jedoch auf diesem Wege nicht wohl rein erhalten werden kann. Besser gelingt die Darstellung des Nitro-

produktes durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure in Eisessiglösung: freilich tritt auch dabei immer Entwicklung von Kohlensäure und Stickoxydgas ein; doch ist es Hrn. Lange nach dieser Methode gelungen, einen schönen dunkelrothen Körper zu isoliren, der beim Erhitzen über 200° C., ohne vorher zu schmelzen, lebhaft verpufft und den Analysen nach Tetranitrooxalein ist:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_8O_6 \cdot (NO_2)_4$
C	44.79	45.49	45.4 pCt.
H	2.53	2.30	1.5 -
N	10.57	—	10.6 -

Die durch Wasser aus der Lösung in Eisessig oder Alkohol, sowie durch Säuren aus der Lösung in Alkalien direkt gefällte Verbindung ist in Aether leicht löslich: Nach dem Trocknen verliert sie diese Eigenschaft, zeigt überhaupt in dieser Beziehung ganz das Verhalten des Oxaleins.

Oxalein wird von concentrirter Schwefelsäure ziemlich leicht mit smaragdgrüner Farbe gelöst und aus dieser Lösung wird durch Wasser wieder die unveränderte Substanz gefällt; erwärmt man aber die Schwefelsäurelösung einige Stunden auf dem Wasserbade, oder kürzere Zeit auf etwa 110° C., so wird sie dunkelroth und giebt nun beim Verdünnen mit Wasser keine Fällung mehr. Es ist in dieser Lösung, wie ich schon früher mit Hrn. Monblit nachgewiesen habe, eine Sulfonsäure des Oxaleins enthalten und zwar die Trisulfonsäure von der Formel:  $C_{20}H_8O_6 \cdot (SO_3H)_3$ . Neutralisirt man diese Lösung mit kohlensaurem Baryt, so erhält man nach dem Filtriren des Baryumsulfats eine dunkelrothe, stark fluorescirende Lösung, die beim Eindampfen das oxaleintrisulfonsaure Salz von der Formel:  $Ba_{3\frac{1}{2}} \cdot C_{20}H_7O_6 \cdot (SO_3)_3$  als rothes, krystallinisches Pulver abscheidet; die Analysen ergaben:

	Gefunden			Berechnet
	1.	2.	3.	
Ba	37.45	37.25	37.16	36.97 pCt.

Es haben also für die Bildung dieses Salzes ausser den 3 Sulfongruppen auch noch 2 Hydroxylreste des Oxaleins ihre Wasserstoffatome gegen Baryum ausgetauscht. Durch Versetzen der mit einem Tropfen Essigsäure angesäuerten Lösung mit neutralem, essigsaurerem Blei entsteht ein dunkelrother Niederschlag des entsprechenden Bleisalzes,  $Pb_{3\frac{1}{2}} \cdot C_{20}H_7O_6 \cdot (SO_3)_3$ , welcher bei der Analyse: 47.0 pCt. Pb ergab, während die gegebene Formel verlangt: 46.9 pCt. Pb.

Durch Zersetzen dieses in Wasser unlöslichen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff haben wir die wässrige Lösung der Sulfonsäure erhalten, welche beim Eindampfen einen dunkelrothen Syrup liefert, aus dem sich erst nach langem Stehen ungemein leicht zerfliessliche

Krystallaggregate der Säure abscheiden. Kocht man die freie Säure mit vielem, überschüssigen Barytwasser, so scheidet sich ein dunkelrothes, in Wasser unlösliches Pulver ab; offenbar ein basisches Barytsalz, das schon durch Kochen mit kohlensaurem Wasser eine rothe Lösung des oben beschriebenen Barytsalz liefert. Dieses basische Barytsalz haben wir noch nicht analysirt, da es schwer rein von kohlensauerem Salz zu erhalten ist. — Dagegen hat Hr. Lange ein demselben wahrscheinlich correspondirendes Bleisalz näher untersucht, welches bei der Analyse finden liess:

	I.	II.
C	17.13	— pCt.
H	1.7	— -
Pb	58.4	58.76 -

Es führen diese Zahlen zu der Formel:  $\text{Pb}_4 \cdot \text{C}_{20} \text{H}_6 \text{O}_7 \cdot (\text{SO}_3)_3$ , welche verlangt:

C	16.90 pCt.
Pb	58.00 -

Dieses Salz würde also von der hydratischen Oxaleïntrisulfonsäure abzuleiten sein, so dass in ihm ausser den Hydroxylen der 3 Sulfongruppen alle fünf von den 3 Molekülen Resorcin herührenden Hydroxylgruppen für die Aufnahme von Blei zur Wirkung gekommen sind. — Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Freiburg i/Br., den 14. November 1881.

#### 479. Carl Bedall und Otto Fischer: Zur Kenntniss des Chinolins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 17. November.)

Unsere Versuche über Oxychinolin ( $\alpha$ -Chinophenol von Weidel und Cobenzl) aus Chinolinsulfosäure (diese Berichte XIV, 1366) haben wir fortgesetzt und wollen die erhaltenen Resultate hier kurz mittheilen.

Methoxychinolin (Chinanisol). Das Kalisalz des Oxychinolins wird durch Behandlung mit Jodmethyl leicht und ziemlich glatt in den Methyläther übergeführt.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden gleiche Moleküle von Oxychinolin, Jodmethyl und Aetzkali in Holzgeistlösung am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Es tritt alsbald eine lebhaft Reaktion ein, die Lösung färbt sich intensiv roth und scheidet Jodkalium ab. Nachdem der Geruch nach Jodmethyl verschwunden, destillirt man den Holzgeist ab, versetzt mit Natronlauge und erschöpft mit Aether.