

Zusammenfassung. — Wenn man im elektrischen Ofen ein Gemenge von geschmolzenem Molybdän, Kohle und Aluminium im Ueberschuss erhitzt, erhält man ein Molybdän-carbid von der Zusammensetzung MoC. Es ist ein harter Körper, welcher von Säuren, mit Ausnahme von Salpetersäure, schwierig angegriffen und auch nicht durch kaltes Wasser oder Wasserdampf bei 600° zersetzt wird. Dieses Carbid ist analog dem Wolframcarbid von Williams, was uns nicht überraschen kann, da Molybdän und Wolfram verwandte Metalle sind. Es ist wahrscheinlich, dass diese Verbindung in der Gestalt von Doppelcarbid im Molybdänstahl vorhanden ist. Durch seine Darstellung erfahren wir, dass man bei der Siedetemperatur des Aluminiums eine Verbindung gewinnt, welche zwei Mal mehr Kohlenstoff enthält, als wenn die Carborirung bei der höchsten Temperatur, welche der elektrische Ofen geben kann, stattfindet.

507. Franz Sachs und Richard Thonet: Ueber Oxyfuchsone.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. August 1904.)

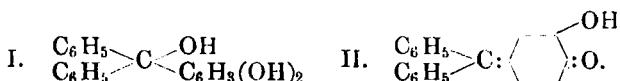
Trotzdem die Farbstoffe der Triphenylmethanreihe technisch eine so ausserordentliche Bedeutung besitzen und ihrer Constitution und ihren Eigenschaften nach bereits seit langer Zeit auf's eingehendste untersucht worden sind, waren bis vor kurzem gerade die einfachsten Repräsentanten dieser Gruppe so gut wie unbekannt. Erst in neuester Zeit sind einige der einfachsten Abkömmlinge des Triphenylcarbinols dargestellt worden: wir möchten nur auf die Arbeiten von Baeyer und Villiger¹⁾, von Bistrzycki und Herbst²⁾ sowie von Auwers und Schröter³⁾ verweisen, in denen einige mono- und di-substituirte Triphenylcarbinole beschrieben wurden; diese Abhandlungen brachten uns auch die Kenntniss der dieser Farbstoffklasse zu Grunde liegenden chinoïden Verbindungen, welche von Baeyer jüngst den Namen Fuchsonimine resp. Fuchsonine erhalten haben.

Von den Farbstoffen speciell der Rosolreihe sind die einfachsten Glieder mit Ausnahme des kürzlich beschriebenen Monooxytriphenylcarbinols und des schon länger bekannten Di-p-oxytriphenylcarbinols (Benzaurin) völlig unbekannt. Wir haben versucht, diese Lücke auszufüllen, und zunächst die Darstellung eines Triphenylcarbinols in An-

¹⁾ z. B. diese Berichte 37, 2848 [1904].

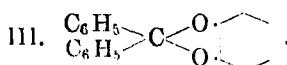
²⁾ Diese Berichte 36, 2333 [1903]. ³⁾ Diese Berichte 36, 3236 [1903].

griff genommen, das zwei Hydroxyle besitzt, ebenso wie das Benzaurin, aber in einem Benzolkern und zwar in Orthostellung zu einander. Diese Verbindung schien uns ein erhöhtes Interesse zu besitzen, da ihr Verhalten Beizen gegenüber nicht ohne weiteres vorausgesagt werden konnte. Der Farbstoff, welcher aus dem Dioxytriphenylcarbinol (Formel I) unter Bildung der Chinonform entsteht, muss ja die Constitution II besitzen.



In dieser Form sind nun aber nicht mehr zwei Hydroxyle in Orthostellung zu einander vorhanden; es war also fraglich, ob die Verbindung Beizen anfärbten würde. Der Versuch hat auch in der That ergeben, dass das Verhalten der Farbbase gegen Beizen ein ganz verschiedenes ist, einige werden sehr gut angefärbt, andere nur schwach.

Der Weg, der uns zur Darstellung dieser Verbindung führte, war der von Gräbe und Caro¹⁾ angegebene. Wir condensirten Benzophenon-chlorid mit Brenzcatechin in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure. Diese hat sich im vorliegenden Falle als bestes Condensationsmittel erwiesen; die beiden Componenten vereinigen sich zwar bereits ohne weiteren Zusatz von Reagentien, doch entsteht hierbei in erheblicher Menge eine indifferente Verbindung, welche sich bei ihrer Untersuchung als der Diphenylmethylenäther des Brenzcatechins (III) erwies, der durch Austritt von 2 Mol. Salzsäure aus gleichen Molekülen der Ausgangskörper entstanden war:



Auch bei Anwendung von Condensationsmitteln bildet sich diese Verbindung, jedoch in untergeordneter Menge; zudem kann sie von dem gesuchten Dioxytriphenylcarbinol leicht durch ihre Unlöslichkeit in Alkalien getrennt werden.

Das Dioxytriphenylcarbinol ist ein lichtgelbes Pulver, farblos konnte es nicht erhalten werden; es besitzt keinen Schmelzpunkt, von 60° an wird es dunkler und verliert allmählich ein Molekül Wasser; es geht dann in das Oxyfuchson, den entsprechenden chinoïden Körper, über.

Diese Reaction lässt sich natürlich sowohl auf andere Phenole, wie auf andere Benzophenonabkömmlinge ausdehnen; von Letzteren haben wir einstweilen das Dimethoxybenzophenon und das Michler-

¹⁾ Diese Berichte 11, 1350 [1878].

sche Keton untersucht. In diesem Falle erhielten wir dasselbe Proto-blau, das Liebermann¹⁾ aus dem bedeutend schwerer zugänglichen Protocatechualdehyd dargestellt hatte, in einfacher Weise.

Sodann versuchten wir, das gleiche Dioxytriphenylcarbinol noch nach folgender Methode darzustellen: Wir gingen vom 3.4-Dimethoxybenzophenon aus und condensirten dieses nach der Grignard'schen Vorschrift mit Phenylmagnesiumbromid, wobei wir das Dimethoxytriphenylcarbinol erhielten. Versuche, dieses zum freien Phenol zu verseifen, schlugen jedoch bisher fehl: wir begnügten uns deshalb, durch Reduction das entsprechende Triphenylmethanderivat zu erhalten, das wir dann auch durch Methylirung der Reductionsproducte des aus Benzophenonchlorid gewonnenen Farbstoffes gewannen: beide Präparate erwiesen sich als identisch.

Experimenteller Theil.

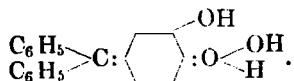
3.4-Dioxy-triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_2C(OH).C_6H_3(OH)_2$.

Versuche, das Carbinol durch Condensation von Benzophenonchlorid und Brenzcatechin nach der von Baeyer und Villiger angegebenen Methode mittels Aluminiumchlorids darzustellen, hatten kein günstiges Ergebniss. Nach unseren Versuchen ist folgendes Verfahren am zweckmässigsten:

24 g Benzophenonchlorid werden in einer Kältemischung mit 14 g Brenzcatechin (kleiner Ueberschuss) vereinigt und mit 80 ccm gekühlter, concentrirter Schwefelsäure versetzt. Beim Durchröhren wird die Schwefelsäure in kurzer Zeit dunkelroth. Mit steigender Temperatur (nach dem Herausnehmen aus der Kältemischung) begann Salzsäureentwicklung, die nach einer Stunde durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde. Nach dem Abkühlen wird mit einigen ccm Wasser verdünnt, dann in 1 L heisses Wasser gegossen und nach dem Erkalten ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit 600 ccm *n*-Natronlauge geschüttelt, der in der alkalischen Flüssigkeit gelöste Aether im Vacuum vertrieben und dann das Dioxytriphenylcarbinol durch verdünnte Schwefelsäure in der Kälte abgeschieden; es fällt unter diesen Bedingungen in hellgelben Flocken aus, die sich leicht filtriren lassen. Zur Reinigung und Befreiung von mitgerissenem Alkali wird es in Aether gelöst und der Aether im Vacuum abgedampft. Hierbei blättert sich die Masse zum Schluss ausserordentlich stark auf, sodass das Product in sehr fein vertheiltem Zustande erhalten werden kann; dies ermöglicht, Spuren von Brenzcatechin, die noch in ihm enthalten sind, durch Schütteln mit Wasser

¹⁾ Diese Berichte 36, 2920 [1903].

zu entfernen. Bei nochmaliger Wiederholung dieses Verfahrens wurde ein lichtgelbes Pulver erhalten, das bei der Analyse Zahlen ergab, welche auf ein Dioxypyridinylcarbinol stimmen. Diese Zahlen würden natürlich auch auf ein Chinonderivat + 1 Mol. Wasser stimmen: Dieses Mol. Wasser brauchte ja nicht als Krystallwasser enthalten zu sein; man könnte eventuell annehmen, es sei unter Bildung von vierwertigem Sauerstoff als Bestandtheil der Oxoniumbase vorhanden:



0.0885 g Sbst.: 0.02397 g CO₂, 0.0427 g H₂O.
 $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 78.08, H 5.46.
 Gef. » 78.29, » 5.68.

Chin.-2-Oxyfuchson¹⁾, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}_6\text{H}_3(:\text{O}).\text{OH}$.

Entsteht aus dem vorigen Körper durch zweistündiges Erhitzen auf 80—105°; das Carbinol schmilzt zuerst zusammen und geht dann unter Verlust von genau einem Mol.-Gew. Wasser in eine körnige, dunkle Masse über, welche beim Verreiben ein dunkel orangefarbenes Pulver giebt. Der Schmelzpunkt liegt bei 123°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Beuzol, Chloroform, schwer in Petroläther: dieser fällt die Verbindung aus ihrer Benzollösung als lichtgelbes Pulver, welches eine Additionsverbindung zu sein scheint; wenigstens wird es bei 85° wieder dunkel und schmilzt dann bei 123°.

0.1401 g Sbst.: 0.4259 g CO₂.
 $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 83.21, H 5.15.
 Gef. » 82.91, » 5.19.

Da das Oxyfuchson einer der einfachsten Körper ist, welche Beizencharakter haben (besitzt er doch ausser der die Beizenfärbung verursachenden Gruppe keine weiteren Substituenten), haben wir seine färberischen Eigenschaften etwas eingehender untersucht. Die Verbindung färbt Wolle gelbbraun an, diese Farbe geht bei der Nachbehandlung mit Kupfersulfat in braun über und wird auch mit Kaliumbichromat dunkler.

Wolle mit Aluminiumbeize wird braun, mit Chrombeize schwarz mit braunem Stich gefärbt, Seide bräunlichgelb. Tannirter Kattun färbt sich rehbraun. Von den üblichen Kattunbeizen wird besonders Eisen stark angefärbt und zwar schwarzviolett, dann folgt an Stärke Zinn (rothbraun), Aluminium (rothbraun), Chrom (mittelstark, grauviolett), Uran, Cer, Nickel, Cobalt (grau bis grauviolett); erwähnt sei auch noch, dass Zirkon ziemlich stark rostbraun und Yttrium fleischfarben angefärbt werden.

¹⁾ Zur Nomenklatur vergl. diese Berichte 36, 2336 [1903]; 37, 2856 [1904].

Diphenylmethylenäther-brenzcatechin, $(C_6H_5)_2C<O>C_6H_4$,

entsteht durch Condensation von Brenzcatechin mit Benzophenonchlorid ohne Anwendung eines Condensationsmittels bei gelindem Erwärmen. Das Reactionsproduct wird mit verdünntem Alkali gewaschen und das darin unlösliche aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Prismen, zum Theil gut ausgebildet, vom Schmp. 93°.

0.1462 g Sbst.: 0.4442 g CO₂, 0.0685 g H₂O.

C₁₉H₁₄O₂. Ber. C 83.21, H 5.15.

Gef. » 82.85, » 5.21.

Einwirkung von Benzophenonchlorid auf Pyrogallol.

In diesem Falle gelang es uns noch nicht, ein einheitliches Product zu gewinnen. Wenn man die Componenten im Wasserbade mit einander erhitzt, erhält man nach Vornahme derselben Operationen, die beim Brenzcatechin geschildert wurden, ein dunkelbraunes Pulver, das sich bei 110° zersetzt und die thierische Faser tiefbraunrot färbt. Nach der Analyse scheint ein Gemisch von dem *vic*-Trioxytriphenylcarbinol mit einem ätherartigen Körper vorzuliegen.

Condensation von Brenzcatechin mit Dimethoxybenzophenon, 3,4-Dioxy-3',4'-dimethoxy-triphenylcarbinol,



Benzoylveratrol wurde mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in einem Fractionirkolben mit Luftkühler auf 120° erhitzt (bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein), nach beendet Reaktion wurden die Phosphorverbindungen im Vacuum abdestillirt, wobei die Temperatur zum Schluss bis zu 120° gesteigert wurde. Auf die Isolirung des Dimethoxybenzophenonchlorids wurde verzichtet, vielmehr brachten wir das Product direct mit Brenzcatechin und concentrirter Schwefelsäure zusammen.

In diesem Falle verlief die Reaction aber nicht so glatt, wie beim einfachen Benzophenon. Wir fanden es hier vielmehr vortheilhafter, zu der Methode der Condensation mit Aluminiumchlorid überzugehen.

Das rohe Chlorid aus 2.4 g Benzoylveratrol wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einer ätherischen Lösung von Brenzcatechin vermischt. Durch einen Kühler wurden dann allmählich 1.5 g Aluminiumchlorid hinzugegeben und die Flüssigkeit zur Beförderung der Reaction gelinde erwärmt; nach 12-stündigem Stehen wurde nochmals zum Sieden erhitzt und alsdann die fest am Boden sitzende Aluminiumchloridverbindung mit verdünnter Salzsäure verseift. Die organische

Substanz wurde dann mit Aether aufgenommen und diesem durch verdünnte Natronlauge das Oxyproduct entzogen. Aus der tiefbraunrothen Lösung konnte nach Verjagen des gelösten Aethers das Carbinol durch verdünnte Schwefelsäure gefällt werden. Das erhaltene Product ist dem nicht methoxylirten Carbinol ähnlich; es schmilzt bei $73 - 74^\circ$, bei 80° verliert es Wasser und geht in das entsprechende Fuchson über. Wolle wird glänzend braunrot gefärbt, von Beizen werden Eisen, Aluminium und Zinn besonders stark angefärbt.

0.1251 g Sbst.: 0.3281 g CO_2 , 0.0613 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 71.60, H 5.70.

Gef. » 71.52, » 5.44.

Condensation von Tetramethyldiamino-benzophenon mit Brenzcatechin, Darstellung von Liebermann's Protoblau¹⁾, $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2]\text{OH}$.

18 g Michler'sches Keton wurden in 200 g Chloroform gelöst und behufs Ueberführung in das Ketonechlorid mit 15 g Phosphor-pentachlorid 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt; hierbei nahm die Lösung eine ausserordentlich intensive kornblumenblaue Farbe an. Alsdann wurden Chloroform und Phosphoroxychlorid im Vacuum bei 30° abdestillirt und die zurückbleibende Flüssigkeit mit 8 g Brenzcatechin und 50 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt. Die Reaction ist in diesem Falle nach 12-stündigem Stehen in der Kälte beendet. Die Lösung wurde nach dieser Zeit in warmes Wasser gegossen, nach dem Abkühlen verdünnt und filtrirt. Das Filtrat wurde mit einer Lösung von 350 g Natriumacetat in 3.5 L Wasser versetzt und nach einem Stehen das Protoblau als homogenes blaues Pulver gewonnen. In seinen chemischen und färberischen Eigenschaften zeigte es alle die Reactionen, die Liebermann angegeben hat.

3.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$.

60 g Veratrol und 66 g Benzoylchlorid wurden in 240 g Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von 90 g Aluminiumchlorid condensirt, von dem Reactionsproduct der Schwefelkohlenstoff abgegossen und unter Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure verseift. Durch diese Lösung wurde zwei Stunden lang Wasserdampf geleitet, das Oel mit Aether aufgenommen und dieser verdunstet. Man erhielt so Krystalle, die von vorhandenem Oxyketon durch Auslaugen mit verdünnter Natronlauge befreit wurden. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet das Benzoylveratrol weisse Nadelbüschel vom Schmp. 101° ; die Ausbeute ist nach diesem Verfahren eine bessere als nach dem früheren; sie beträgt 62 g.

¹⁾ Diese Berichte 36, 2920 [1903].

Zur Darstellung des Dimethoxy-triphenylcarbinols wurden 10.5 g Magnesium mit 69 g Brombenzol zur Reaction gebracht und 50 g Benzoylveratrol zu der ätherischen Lösung gegeben. Es setzte sich ein zähes Harz zu Boden. Nach der üblichen Weiterverarbeitung erhielten wir ein krystallisiertes Product, das nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol bei 151.5° schmolz.

0.1554 g Sbst.: 0.4472 g CO₂, 0.0878 g H₂O. — 0.1055 g Sbst.: 0.3037 g CO₂, 0.0601 g H₂O.

C₂₁H₂₀O₃. Ber. C 78.75, H 6.25.
Gef. » 78.48, 78.77, » 6.22, 6.33.

3.4-Dimethoxy-triphenylmethan, (C₆H₅)₂CH.C₆H₃(OCH₃)₂.

10 g des eben beschriebenen Carbinols werden mit 40 g Zinkfeile und 200 ccm Eisessig am Rückflusskühler 10 Stunden erhitzt; während dieser Zeit entfärbt sich die anfangs gelbe Lösung völlig. Man filtrirt vom Zink ab und giesst in Wasser. Hierbei scheidet sich das Methanderivat in weissen Blättchen ab, die nach dem Umkristallisiren aus Alkohol bei 110.5° schmelzen. Leicht löslich in den üblichen Solventien.

0.1418 g Sbst.: 0.4295 g CO₂, 0.0850 g H₂O.
C₂₁H₂₀O₂. Ber. C 82.89, H 6.58.
Gef. » 82.90, » 6.68.

3.4-Dimethoxy-triphenylmethan aus Oxyfuchson.

Oxyfuchson oder das entsprechende Carbinol wurde in Methylalkohol gelöst und mit Zink und der etwa auf das angewandte Zink berechneten Menge Salzsäure reducirt. Nach einstündigem Kochen war Entfärbung eingetreten. Die Lösung wurde in Wasser gegossen, dieses ausgeäthert und der Aether nach dem Trocknen verdampft. Das zurückbleibende, nicht erstarrende Oel wurde alsbald in Methylalkohol gelöst und mit methylalkoholischem Kali und Methyljodid methyliert. Auf diese Weise wurden Krystalle erhalten, die ebenfalls bei 110.5° schmolzen, den Schmelzpunkt beim Mischen mit dem eben beschriebenen Dimethoxytriphenylmethan nicht änderten und auch sonst mit dieser Verbindung gleiche Eigenschaften hielten.

3.4-Dimethoxytriphenyl-chlormethan, (C₆H₅)₂CCl.C₆H₃(OCH₃)₂.

Dimethoxytriphenylcarbinol wurde in Chloroform gelöst und 1 Stunde lang trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Hierbei färbte sich die Lösung intensiv roth. Das Chloroform wurde alsdann grösstentheils abgedunstet und die überschüssige Salzsäure durch Stehen über Natron im

Vacuum entfernt. Bei Zusatz von Aether schieden sich dann Krystalle ab, die bei 148.5° schmolzen. Bei langsamem Erhitzen spaltet das Product bereits bei 140° Methylchlorid ab und geht in ein braunrothes Product über, vermutlich in das Methoxyfuchson; bei 180° verläuft diese Abspaltung stürmisch.

0.1556 g Sbst.: 0.0644 g AgCl (durch Kochen mit Natriumäthylat u. s. w.)
 $C_{21}H_{19}O_2Cl$. Ber. Cl 10.49. Gef. Cl 10.23.

Wird Dimethoxytriphenylcarbinol nach der Vorschrift von Baeyer und Villiger mit Anilin und Benzoësäure im Wasserbade erhitzt, so werden die Methoxygruppen durch Anilinreste ersetzt. Man erhält eine dunkle Schmelze. Die Substanz löst sich mit ausserordentlich intensiver violetrother Farbe in Salzsäure und färbt Wolle kirschrot; diese Farbe geht jedoch beim Waschen mit Wasser und besonders Seife sehr zurück, kehrt aber beim Betupfen mit concentrirter Salzsäure wieder.

Die Versuche zur Verseifung des Dimethoxytriphenylcarbinols haben zu einem brauchbaren Resultate nicht geführt, da meist Neben-reactionen (Wasserabspaltung, Reduction) eintraten. Untersucht wurde z. B. die Einwirkung verdünnter Säuren bei höherer Temperatur, Jodwasserstoffsaure (hierbei wurde Brenzcatechin und wahrscheinlich Diphenylmethan erhalten) und Aluminiumchlorid.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

508. Martin Freund:

Versuche zur Herstellung von Alkaloiden der Isochinolinreihe.

[Vorläufige Mittheil. aus dem chem. Lab. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 27. Juli 1904.)

Vor einiger Zeit habe ich mitgetheilt, dass die Grignard'sche Reaction, angewendet auf Cotarnin, zu α -substituirten Derivaten des Hydrocotarnins führt. Derartige Verbindungen sind von Interesse, weil sie zu gewissen Alkaloiden in naher Beziehung stehen. Ich habe daher die Reaction, zum Theil in Gemeinschaft mit Hrn. cand. chem. Reitz, etwas näher studirt, wobei bisher, ausser dem bereits beschriebenen Methylderivat, die Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Phenyl-, β -Naphtyl- und Benzyl-Verbindung erhalten wurden. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, dass man zu denselben Körpern gelangt, wenn man, an Stelle der freien Cotarninbase, deren Salze, wie z. B. das Chlorhydrat oder das Cotarnineyanid, verwendet.