

Das Semicarbazon des Hexahydro- $\alpha$ -hydrindons ist sehr charakteristisch; es wurde bereitet durch Zusammengesetzen von 0.5 g Keton, 1 ccm Methylalkohol, 0.5 g Semicarbazid-Hydrochlorid, 0.5 g Natriumacetat und 1.5 ccm Wasser. Das Semicarbazon fiel sehr bald aus, es wurde abfiltriert und aus siedendem Alkohol umkristallisiert; die abgeschiedenen Krystalle bestanden aus büschelförmig angeordneten Nadeln und schmolzen bei raschem Erhitzen bei 214–215° unter Zersetzung. Durch Kochen mit wäßriger Oxalsäure-Lösung wurde das Semicarbazon gespalten und das Hexahydro- $\alpha$ -hydrindon zurückgewonnen.

0.1011 g Sbst.: 18.8 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{10}H_{17}ON_2$ . Ber. N 21.53. Gef. N 21.38.

Das Oxim des Hexahydro- $\alpha$ -hydrindons wurde entsprechend wie das Semicarbazon bereitet. Es wurde in zarten, seidenglänzenden Nadeln erhalten, die aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert wurden und bei 79–80° schmolzen.

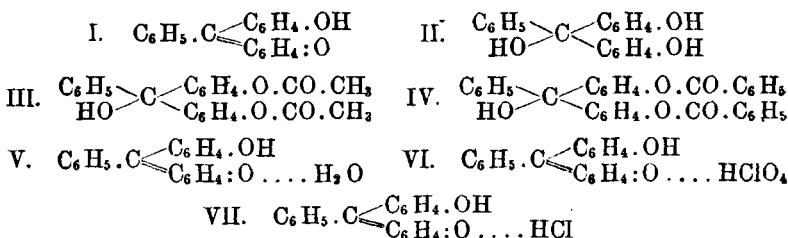
---

## 11. Richard Meyer und Willy Gerloff: Zur Kenntnis des Benzaurins.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 10. November 1922.)

Das Benzaurin betrachtete sein Entdecker O. Doebner ursprünglich<sup>1)</sup>, entsprechend dem Aurin, als Anhydrid eines *p*-Dioxy-triphenylcarbinols, was nach heutiger Schreibweise in der Formel I. seinen Ausdruck findet:



Später aber erklärte er es auf Grund seiner Analyse für das Dioxy-triphenylcarbinol (II) selbst<sup>2)</sup>, und er hat diese Ansicht noch einmal nachdrücklich betont<sup>3)</sup>. So ist es im allgemeinen bei der Carbinol-Formel geblieben<sup>4)</sup>. Ich habe aber schon

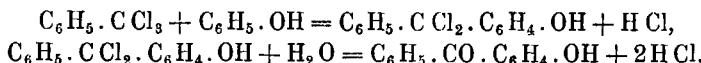
<sup>1)</sup> B. 12, 1467 [1879]. <sup>2)</sup> A. 217, 227 [1882].

<sup>3)</sup> A. 257, 70 Anm. [1890].

<sup>4)</sup> Beilstein, Org. Chem., 3. Aufl. II, 1115 (898); Meyer-Jacobson, Org. Chem. II<sup>2</sup>, 150; Richter-Anschütz, Org. Chem., 11. Aufl., II, 566; dagegen aber R. Nietzki, Chemie d. org. Farbst., 5. Aufl., 179, und neuerdings P. Pfeiffer in seinem kürzlich erschienenen Werke »Organische Molekülverbindungen«, S. 77; vergl. auch A. Bistrzycki und C. Herbst, B. 86, 2338 [1903].

vor längerer Zeit darauf hingewiesen, daß diese Formel mit der hochroten Farbe des Benzaurins kaum vereinbar ist; und sein Absorptionsspektrum zeigte eine so weitgehende Ähnlichkeit mit dem des Fuchsons, daß es fast mit Notwendigkeit als ein *p*-Oxyfuchson im Sinne der Formel I aufgefaßt werden mußte<sup>1)</sup>. Damals habe ich eine Vermutung ausgesprochen, durch welche ich glaubte, diesen Widerspruch vielleicht lösen zu können, und für die ich auch einige Beobachtungen anführen konnte. Ich habe aber die Frage damit nicht als bestimmt gelöst betrachtet. Wir haben deshalb die nachstehend mitgeteilten Versuche angestellt, um womöglich zu einer Klarstellung der Sache zu gelangen.

Das Benzaurin stellten wir aus Benzotrichlorid und Phenol genau nach den Angaben von Doeblner dar, die wir durchaus bestätigen konnten. Dabei beobachteten wir aber ein Nebenprodukt, welches sich als *p*-Oxy-benzophenon erwies. Es bildet sich aus 1 Mol. Benzotrichlorid und 1 Mol. Phenol:



Das *p*-Oxy-benzophenon wurde von Doeblner und Stackmann<sup>2)</sup> entdeckt, welche es durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenol in Gegenwart von Zinkoxyd und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf erhalten haben.

Da das nach Doeblners Vorschrift dargestellte Benzaurin kaum krystallinisch ist und keinen deutlichen Schmelzpunkt besitzt, so schien es uns durch seine Eigenschaften keine Sicherheit der Reinheit zu bieten; auch zeigte es am Kupferdraht immer eine schwache Chlorreaktion. Wir versuchten es über das gut krystallisierte, schon von Doeblner dargestellte Acetat, oder auch über das noch nicht bekannte Benzoat zu reinigen. Doeblner erhielt durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Benzaurin ein Diacetat, dem er offenbar mit Recht die Formel III erteilt hat.

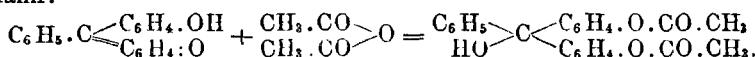
Dafür, daß das Carbinolhydroxyl seines Benzaurins dabei unangegriffen bleibt, führt er eine Beobachtung von Hemilian<sup>3)</sup> an, welcher aus dem Triphenyl-carbinol kein beständiges Acetat darstellen konnte. Ein solches haben später Allen und Köllicker<sup>4)</sup> durch Einwirkung von Acetylchlorid auf den Äthyläther des Triphenyl-carbinols erhalten. Da aber ein Di- und ein Triacetat des Benzaurins in der Elementar-Zusammensetzung nur

<sup>1)</sup> R. Meyer und O. Fischer, B. 46, 70 [1913].

<sup>2)</sup> B. 9, 1918 [1876]. <sup>3)</sup> B. 7, 1207 [1874].

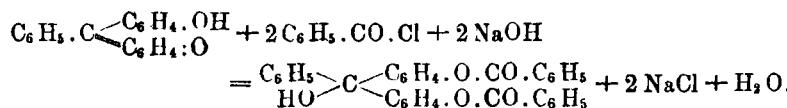
<sup>4)</sup> A. 227, 116 [1885].

wenig abweichen, so haben wir zwischen beiden Möglichkeiten durch Bestimmung des Molekulargewichts und der Acetylgruppen entschieden. Beide ließen keinen Zweifel, daß ein Diacetat des Dioxy-triphenylcarbinols vorlag. Es ist leicht einzusehen, daß ein solches sich aus einem Oxy-fuchson bilden kann:



Den Schmelzpunkt des Acetates fanden wir stets in Übereinstimmung mit Doebner bei 119°. Die von Herzig und Wengraf<sup>1)</sup> beobachtete isomere Verbindung vom Schmp. 144—146° haben wir bisher nicht erhalten; doch soll die Sache noch untersucht werden.

Das Benzoat bereiteten wir nach Schotten-Baumann durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine alkalische Lösung von Benzaurin. Wir erhielten es in farblosen Nadeln vom Schmp. 183—184°. Hier gibt die Elementaranalyse noch weniger Aufschluß über die Zusammensetzung als bei dem Acetat, da der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt für Di- und Tribenzoat fast völlig übereinstimmt. Durch Molekulargewichts- und Benzoyl-Bestimmung wurde der Körper als Dibenzoat des Dioxy-triphenylcarbinols (IV) charakterisiert. Seine Bildung aus *p*-Oxy-fuchson würde in folgendem Sinne vor sich gehen:



Obwohl nun das Acetat wie das Benzoat leicht rein erhalten werden konnten, gelang es doch nicht, aus ihnen durch Verseifung ein freies Benzaurin abzuscheiden, welches eine bessere Garantie für vollkommene Reinheit geboten hätte als der direkt hergestellte Farbstoff. Auch die Hoffnung, durch Oxydation des *p,p'*-Dioxy-triphenylmethans zum Ziele zu gelangen, schlug fehl. Wir griffen nun zu dem kürzlich von P. Pfeiffer<sup>2)</sup> dargestellten Benzaurin-perchlorat, welches infolge seines ausgezeichneten Krystallisationsvermögens, des scharfen Schmelzpunktes und seiner gegenüber dem Acetat und Benzoat leichteren Spaltbarkeit vielleicht ein geeignetes Reinigungsmittel abgeben konnte. Durch Zerlegen mit der eben nötigen Menge Natronlauge in der Kälte und Fällung mit verd. Schwefelsäure erhielten wir daraus das

<sup>1)</sup> M. 22, 606 [1902].

<sup>2)</sup> A. 412, 331 [1917].

Benzaurin als leuchtend roten Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet wurde. Seine Analyse führte zu einer vollkommenen Bestätigung der von Doebner ermittelten Zusammensetzung. Trotzdem wollte uns dessen Carbinol-Formel nicht einleuchten. Konnte aber das Benzaurin nicht eine Molekularverbindung des *p*-Oxy-fuchsons mit Wasser (V) sein, entsprechend Pfeiffers gleichfalls intensiv gefärbtem Benzaurin-perchlorat (VI)?

Hierfür sprach die Tatsache, daß es uns gelang, eine gefärbte Verbindung des Benzaurins mit Salzsäure (VII) darzustellen.

Wir versuchten deshalb, das nach unserer Vermutung angelegarte Wasser aus dem Benzaurin durch vorsichtiges Erwärmen abzuspalten und so zu dem wasserfreien *p*-Oxy-fuchson zu gelangen. Im Schmelzpunktsröhren wurde das im Vakuum getrocknete Benzaurin zwischen 70—80° sehr dunkel, zwischen 110—120° schmolz es unter sichtbarem Entweichen von Wasserdampf. Die quantitative Durchführung des Versuchs in größerem Maßstabe ergab den unserer Annahme entsprechenden Gewichtsverlust, und die Elementaranalyse des Rückstandes stimmte zur Formel des *p*-Oxy-fuchsons,  $C_{19}H_{14}O_2$ .

Die Charakterisierung des Benzaurins als Hydrat des *p*-Oxy-fuchsons erklärt, wie uns scheint, sein Verhalten gegen Alkohol und Eisessig<sup>1)</sup> in befriedigender Weise. Die Lösung in Alkohol ist bei gewöhnlicher Temperatur schwach gelb; erwärmt man sie, so wird die Farbe tiefer und geht in Orange über. Dieser Farbenumschlag beruht offenbar auf Wasserabspaltung unter Bildung des wasserfreien *p*-Oxy-fuchsons. Damit stimmt auch das Spektrum der heißen alkohol. Lösung. Von Eisessig wird Benzaurin schon in der Kälte orange gelöst, wobei der Eisessig offenbar gleich wasserabspaltend wirkt.

Auffallend ist das abweichende Verhalten des Aurins, welches ja nur in der Anhydridform bekannt ist. Es sei aber an die folgenden Tatsachen erinnert. Doebner und Schroeter<sup>2)</sup> stellten aus Benzotrichlorid und *o*-Kresol einen dem Benzaurin ganz ähnlichen Farbstoff dar, das *o*-Kresol-benzein, welches sie nach ihren Analysen, entsprechend dem Benzaurin, als Carbinol formulierten. Mit diesem wird es sich wohl ähnlich verhalten, wie mit dem Benzaurin. Dagegen fand Baeyer<sup>3)</sup>, daß farbloses *p*,*o*'-Dioxy-triphenylcarbinol beim Erhitzen unter Wasserabgabe glatt in rotgelbes *o*-Oxy-fuchson übergeht. Das isomere *p*,*m*'-Dioxy-triphenylcarbinol liefert unter den gleichen Umständen das gleichfalls rotgelbe *m*-Oxy-fuchson. Dieses und die *o*-Verbindung

<sup>1)</sup> R. Meyer und O. Fischer, a. a. O.

<sup>2)</sup> A. 257, 68 [1890].      <sup>3)</sup> A. 354, 179, 180 [1907].

lösen sich in Alkali mit roter Farbe, welche aber bald verschwindet, wobei die Oxy-fuchsons in die entsprechenden Dioxy-triphenylcarbinole übergehen. Auch die Farbe der alkalischen Benzaurin-Lösung ist sehr unbeständig, vermutlich aus demselben Grunde. — Sachs und Thonet<sup>1)</sup> erhielten durch Erhitzen von 3,4-Dioxy-triphenylcarbinol das dunkel orange-farbene 3-Oxy-fuchson, welches, im Gegensatze zu den bisher besprochenen Verbindungen, das chinoide Sauerstoffatom und die phenolische Hydroxylgruppe in demselben Benzolkern enthält:  $(C_6H_5)_2C:C_6H_3(OH):O$ . Dagegen konnte Baeyer<sup>2)</sup> aus dem 2,4-Dioxy-triphenylcarbinol nicht das entsprechende Oxy-fuchson gewinnen. — Dem Resorcin-benzein hatte Doebner<sup>3)</sup> die komplizierte Formel  $C_{18}H_{30}O_9$  zugeschrieben, wie aber Kehrmann<sup>4)</sup> gezeigt hat, ist seine wahre Zusammensetzung  $C_{18}H_{12}O_3$ . Die Konstitution dieses Farbstoffs, dessen alkalische Lösungen grün fluorescieren, entspricht genau der des Fluoresceins. Auch die dem  $\alpha$ -Naphthol- und Pyrogallol-benzein von Doebner<sup>5)</sup> zugeschriebenen Formeln werden sich bei näherer Prüfung wohl wesentlich vereinfachen. — Schließlich erwähne ich noch das rot gefärbte Hexabrom-*p*-oxybenzylidenchinon von Zincke und Krügener<sup>6)</sup>,  $HO.C_6HBr_3.CH:C_6HBr_3.O$ , welches demselben Typus angehört wie das *p*-Oxy-fuchson.

### Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung des Benzaurins wurden 1 Mol. Benzotrichlorid und 2 Mol. Phenol auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wurde unverändertes Phenol durch Wasserdampf abgetrieben und aus dem Rückstande durch warme Natriumbisulfit-Lösung der Farbstoff aufgenommen. Er wurde dann in der Kälte durch Salzsäure ausgefällt und bildete nach dem Auswaschen und Trocknen ein lebhaft rotes Pulver. — Bei der Behandlung des Reaktionsproduktes mit Natriumbisulfit-Lösung blieb eine gelbliche krystallinische Masse zurück. Mit Wasser ausgewaschen und aus verd. Alkohol umkrystallisiert, bildete sie gelbliche Blättchen vom Schmelzpunkt des *p*-Oxy-benzophenons 132—133°. Sie waren in Äther und Aceton leicht löslich, in Alkohol, Benzol, Eisessig, Nitro-benzol löslich, in Benzin merklich unlöslich.

0.1517 g Sbst.: 0.4360 g  $CO_2$ , 0.0675 g  $H_2O$ . — 0.1463 g Sbst.: 0.4215 g  $CO_2$ , 0.0674 g  $H_2O$ . — Mol.-Gew.-Bestimmung im Schmelzpunktsröhren nach Rast<sup>7)</sup>: 0.0093 g Sbst.: 0.1357 g Campher,  $\Delta = 14^\circ$ .

$C_{18}H_{10}O_2$ . Ber. C 78.78, H 5.05, M 198.  
Gef. » 78.38, 78.57, » 4.98, 5.15, » 196.

Die Unlöslichkeit des *p*-Oxy-benzophenons in Bisulfit ist auffallend und soll noch untersucht werden.

<sup>1)</sup> B. 37, 3330 [1904]. <sup>2)</sup> A. 372, 89 [1910].

<sup>3)</sup> A. 217, 234 [1883]. <sup>4)</sup> B. 42, 873 [1909].

<sup>5)</sup> A. 257, 56, 60 [1890]. <sup>6)</sup> A. 330, 71 [1904].

<sup>7)</sup> B. 55, 1051 [1922].

*p, p'-Dioxy-triphenylmethan, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OH)<sub>2</sub>*

stellten wir einerseits nach Doeblner durch Reduktion des Benzaurins dar, andererseits nach Russanow<sup>1)</sup> durch Kondensation von Benzaldehyd und Phenol. Durch Krystallisation aus verd. Alkohol erhielten wir es in langen, bei 161° schmelzenden Nadeln. Den Schmelzpunkt des Diacetates gibt Russanow zu 109—111° an; wir fanden ihn bei 115°. — 3 g Dioxy-triphenylmethan wurden in überschüssiger Natronlauge gelöst und eine frisch bereitete Lösung von 7 g Ferricyankalium hinzugefügt. Die farblose Lösung nahm dadurch sofort die carminrote Farbe der alkalischen Benzaurin-Lösung an; aber das daraus durch Salzsäure abgeschiedene Benzaurin hatte eine dunklere, weniger reine Farbe als das nach Doeblner aus Benzotrichlorid und Phenol dargestellte Präparat. Es wurde deshalb von seiner näheren Untersuchung abgesehen.

**Benzaurin-diacetat:** Wir stellten es zuerst nach Doeblner dar durch Erhitzen des Benzaurins mit Essigsäure-anhydrid im Rohr auf 100°, fanden aber, daß es auch durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid am Rückflußkühler, sowie durch Behandeln des Benzaurins mit Essigsäure-anhydrid und entwässertem Natriumacetat bei gewöhnlicher Temperatur gebildet wird. Den Schmelzpunkt fanden wir stets in Übereinstimmung mit Doeblner bei 119°.

0.1429 g Sbst.: 0.3845 g CO<sub>2</sub>, 0.0695 g H<sub>2</sub>O. — 0.1592 g Sbst.: 0.4287 g CO<sub>2</sub>, 0.0741 g H<sub>2</sub>O. — 0.6010 g Sbst.: 33.04 ccm  $\eta_{10}$ -KOH<sup>2)</sup>. — 0.0372 g Sbst. 0.2284 g Campher,  $\Delta = 18^\circ$ .

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>. Ber. C 71.77, H 5.26, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O 30.86, M 418.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>. » » 73.40, » 5.32, » 22.87, » 376.

Gef. » 73.38, 73.44, » 5.44, 5.21, » 23.63, » 362.

**Benzaurin-dibenzoat:** 3 g Benzaurin wurden in überschüssiger 10-proz. Natronlauge gelöst und mit 4 g Benzoylchlorid geschüttelt, bis die Lösung entfärbt und der Geruch nach Benzoylchlorid fast verschwunden war. Das in üblicher Weise verarbeitete Produkt krystallisierte aus Aceton in farblosen Nadeln vom Schmp. 183—184°. Es ist leicht löslich in Aceton, löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig, Nitro-benzol, in Benzin merklich unlöslich.

0.1635 g Sbst.: 0.4746 g CO<sub>2</sub>, 0.0726 g H<sub>2</sub>O. — 0.1354 g Sbst.: 0.3937 g CO<sub>2</sub>, 0.0578 g H<sub>2</sub>O. — 0.6124 g Sbst.: 23.92 ccm  $\eta_{10}$ -KOH<sup>2)</sup>. — 0.5710 g Sbst.: 22.6 ccm  $\eta_{10}$ -KOH. — 0.0078 g Sbst.: 0.1819 g Campher,  $\Delta = 3.5^\circ$ . — 0.0209 g Sbst.: 0.1002 g Campher,  $\Delta = 17^\circ$ . — Da es uns wünschenswert schien, die Molekulargewichts-Bestimmung im Schmelzpunktsröhren zu kontrollieren, so haben wir die Bestimmung auch nach der Gefrierpunkts-Methode ausgeführt. 0.1973 g Sbst.: 18.74 g Benzol,  $\Delta = 0.11^\circ$ . — 0.0700 g Sbst.: 17.31 g Benzol,  $\Delta = 0.04^\circ$ .

<sup>1)</sup> B. 22, 1944 [1889].

<sup>2)</sup> R. Meyer und E. Hartmann, B. 38, 3956 [1905].

$C_{19}H_{12}O_3(C_7H_5O)_2$ . Ber. C 79.47, H 4.63,  $C_7H_5O$  52.16, M 604.  
 $C_{19}H_{14}O_3(C_7H_5O)_2$ .

Ber. C 79.20, H 4.80,  $C_7H_5O$  41.31, M 500.  
Gef. » 79.17, 79.30, » 4.97, 4.77, » 41.01, 41.56, » 490, 491, 485, 513.

Zur Darstellung des Benzaurin-perchlorates lösten wir 6 g Benzaurin in 90 ccm Eisessig und fügten 10 g 70-proz. Überchlorsäure hinzu. Im Vakuum über Natronkalk krystallisierte dann das Perchlorat in rotgelben, prachtvoll grün schillernden Nadeln; Schmp. 246–247°. Durch Verdampfen der Mutterlauge wurde noch eine weitere Menge gewonnen. Von kaltem Wasser wird der Körper auch bei längerem Stehen nicht merklich angegriffen; erhitzt man ihn mit Wasser, so schmilzt er zu einer schmierigen Masse. Daher wurde das Perchlorat mit Wasser aufgeschlämmt und mit der zur Zersetzung eben nötigen Menge Natronlauge versetzt. Aus der so erhaltenen carminroten Lösung wurde der Farbstoff dann mit verd. Schwefelsäure in der Kälte gefällt. Er wurde nur mit Wasser gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet.

0.1562 g Sbst.: 0.4461 g  $CO_2$ , 0.0787 g  $H_2O$ . — 0.1252 g Sbst.: 0.3575 g  $CO_2$ , 0.0625 g  $H_2O$ . — 0.5166 g Sbst.: 0.4473 g  $CO_2$ , 0.0744 g  $H_2O$ .

$C_{19}H_{16}O_3$ . Ber. C 78.08, H 5.47.

Gef. » 77.89, 77.88, 77.90, » 5.64, 5.58, 5.31.

Zur Abspaltung von Wasser brachten wir 0.1857 g des aus dem Perchlorat abgeschiedenen und im Vakuum getrockneten Benzaurins in ein U-Rohr, welches im Ölbad auf 110–120° erhitzt wurde, während ein trockner Luftstrom langsam hindurchgeleitet wurde. Der Gewichtsverlust betrug 0.0122 g.

$C_{19}H_{14}O_2 + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  6.16. Gef.  $H_2O$  6.57.

Es war eine kleine Menge des Farbstoffs fortsublimiert, daher wohl der Gewichtsverlust ein wenig zu groß gefunden. Nun wurde eine neue Menge Benzaurin aus Perchlorat im Porzellanschiffchen entwässert und der Rückstand verbrannt.

0.2130 g Sbst.: 0.6486 g  $CO_2$ , 0.0989 g  $H_2O$ . — 0.1706 g Sbst.: 0.5202 g  $CO_2$ , 0.0791 g  $H_2O$ .

$C_{19}H_{14}O_2$ . Ber. C 83.21, H 5.11.

Gef. » 83.05, 83.16, » 5.19, 5.15.

Die beiden Analysen wurden mit zwei Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführt.

**Benzaurin-chlorhydrat:** 3 g Benzaurin wurden in 45 g Eisessig gelöst und mehr als die berechnete Menge rauchende Salzsäure hinzugefügt. Im Vakuum über Natronkalk wurden nur wenige Krystalle erhalten, mehr aber nach dem Einengen auf dem Wasserbade. Dunkelrote Nadeln.

0.1249 g Sbst.: 0.3355 g  $CO_2$ , 0.0559 g  $H_2O$ . — 0.1128 g Sbst.: 0.0384 g AgCl. — 0.1366 g Sbst.: 0.0481 g AgCl.

$C_{19}H_{14}O_2 + HCl$ . Ber. C 73.44, H 4.83, Cl 11.42.

Gef. » 73.26, » 5.01, » 11.18, 11.57.

Derselbe Körper wurde einmal beim Aufkochen von Benzaurin mit verd. Salzsäure, Abfiltrieren vom Ungleisten und langsamen Abkühlen erhalten.