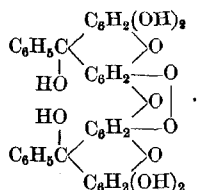
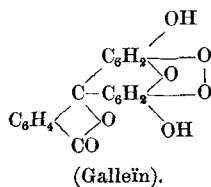
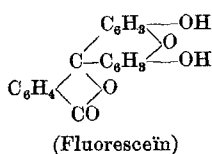
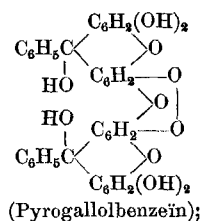
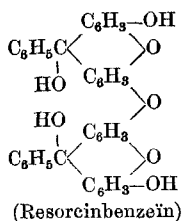


findet nur ihre Erklärung, wenn man annimmt, dafs das Pyrogallolbenzeïn die wasserstoffärmere Formel $C_{18}H_{24}O_{11}$ besitzt und ähnlich dem Cedrret und Galleïn eine Chinongruppe $\begin{array}{c} -O \\ | \\ -O \end{array}$ enthält, wie es folgende Structurformel zum Ausdruck bringt :



Das Pyrogallolbenzeïn dürfte demnach zum Galleïn in derselben Beziehung stehen, wie das Resorcinbenzeïn zum Fluoresceïn :



III. Ueber o-Kresol-Benzeïn ;

von Georg Schroeter.

Die Reaction zwischen Benzotrichlorid und o-Kresol verläuft in derselben Weise wie beim Phenol, für die Darstellung des o-Kresol-Benzeïns wurde daher genau nach dem von Doebner*) für die Bereitung des Benzaurins beschriebenen

*) Doebner, diese Annalen **217**, 227.

Verfahren operirt. Trockenes o-Kresol (50 g) und Benzotrichlorid (46 g) werden in einer Schale im Wasserbad allmählich erhitzt, indem das Benzotrichlorid tropfenweise zum o-Kresol zugesetzt wird. Nach mehrstündigem Erwärmen ist die Chlorwasserstoffentwicklung beendet, die cantharidengrün glänzende Masse erstarrt beim Erkalten und läßt sich zu einem dunkelrothen Pulver zerreiben. Das Product wird mittelst Wasserdampf vom unveränderten o-Kresol befreit, dann in verdünnter Natronlauge gelöst, der amorphe Rückstand abfiltrirt, aus der Lösung der Farbstoff durch Salzsäure gefällt. Der dunkelrothe, flockige Niederschlag wird wiederholt mit verdünnter Natriumdisulfitlösung bis annähernd zum Sieden des Wassers erhitzt. Der Farbstoff geht hierbei in Lösung, während neben einem gelben harzartigen Körper in größerer Menge das krystallinische farblose Reductionsproduct des Farbstoffs (siehe unten) ungelöst bleibt. Nach dem Erkalten wird die Lösung filtrirt und durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure der Farbstoff in Form dunkelrother, metallglänzender Krusten abgeschieden. Durch wiederholte Behandlung mit Natriumdisulfit wird er weiter gereinigt und bildet dann ein dunkelrothes Pulver, leicht löslich in Eisessig, Alkohol, etwas schwerer in Aether, schwer in kaltem Benzol, in heifsem Wasser nur spurenweise löslich. In Alkalien löst er sich mit rothvioletter Farbe, mit etwas mehr bläulicher Nuance als Benzaurin, die Färbung verschwindet sehr bald an der Luft, besonders beim Erwärmen. Der über Schwefelsäure getrocknete Farbstoff zeigt bei 100° keine Gewichtsabnahme und schmilzt bei 220 bis 225°.

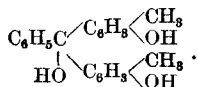
Die Analysen des Farbstoffs entsprechen der Formel $C_{21}H_{20}O_3$.

I. 0,3186 g gaben 0,9127 CO_2 und 0,1961 H_2O .

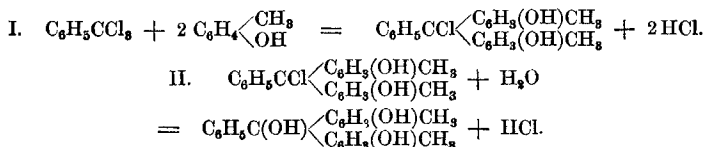
II. 0,3628 g " 1,0457 " " 0,207 "

	Berechnet für C ₂₁ H ₂₀ O ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	78,75	78,12	78,61
H	6,25	6,84	6,34.

Die Zusammensetzung des Farbstoffs ist demnach, derjenigen des Benzaurins*) entsprechend, die eines Dimethoxytriphenylcarbinols



Seine Bildung muß ebenfalls in zwei Phasen verlaufend betrachtet werden :



Die Versuche, eine Acetylverbindung des Farbstoffs darzustellen, verliefen resultatlos; es ist dies einigermaßen überraschend, da das Benzaurin eine gut krystallisierende Acetylverbindung liefert**).

Reduction des Farbstoffs.

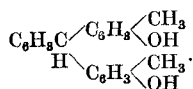
Dioxydimethyltriphenylmethan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{OH} \end{array} \\ \diagdown \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{OH} \end{array} \end{array}$. — Die

Reduction des o-Kresolbenzeins erfolgt am besten durch

*) Diese Annalen **217**, 223. Bemerkung. In verschiedenen Lehrbüchern wird dem Benzaurin irrthümlicherweise noch die Anhydridformel C₁₉H₁₄O₂ zugeschrieben, während es die Formel C₆H₅C(=C₆H₄OH)₂ besitzt. Doebner.

***) Die Darstellung der Acetylverbindung des Benzaurins (Schmelzpunkt 119°) gelingt ohne Schwierigkeit nach dem von mir angegebenen Verfahren, sobald das Benzaurin ganz rein ist. Die Reinheit des Benzaurins hängt besonders davon ab, daß das Benzotrichlorid frei von im Kern chlorirten Producten ist. Das gewöhnliche Benzotrichlorid des Handels ist nicht rein, liefert daher auch kein reines Benzaurin und dann mißlingt nach vielfachen Beobachtungen stets die Darstellung der Acetylverbindung. Doebner.

Kochen desselben mit einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure, bis bei Zusatz von Natronlauge zu einer Probe keine Violettfärbung mehr eintritt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird der Hydrokörper abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Derselbe Körper bleibt in großer Menge bei der Darstellung des Farbstoffs und seiner nachherigen Behandlung mit Natriumdisulfit zurück, offenbar größtentheils durch die reducirende Wirkung des Natriumdisulfits auf den Farbstoff entstanden. Der Hydrokörper bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 170 bis 171°, ist wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. In Natronlauge löst er sich auf und wird durch Säuren aus dieser Lösung gefällt. An der Luft, besonders beim Erwärmen, röthet er sich allmählich, indem er sich theilweise in den Farbstoff umwandelt. Die Analyse bestätigt die Formel



0,2915 g gaben 0,8829 CO₂ und 0,1761 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₁ H ₂₀ O ₂	
C	82,89	82,67
H	6,58	6,72.

Das Dioxydimethyltriphenylmethan giebt eine gut krystallisirende Diacetyl- und Dibenzoylverbindung.

Acetylverbindung, C₂₁H₁₈O₂(C₂H₃O)₂.

Zur Darstellung der Acetylverbindung wird der Körper mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang am Rückflusskühler zum schwachen Sieden erhitzt, das erhaltene Product in wenig Alkohol gelöst und in Wasser gegossen. Die Acetylverbindung scheidet sich als krystallinisches Pulver aus, wird in üblicher Weise mittelst Natriumcarbonat von dem überschüssigen Essigsäureanhydrid befreit und aus verdünntem

Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet schöne, gelbliche Nadeln, die bei 94° schmelzen, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Alkalien zersetzen die Verbindung, besonders beim Erwärmen, rasch, ebenso concentrirte Säuren.

I. 0,1736 g gaben 0,4918 CO_2 und 0,0910 H_2O .

II. 0,2462 g " 0,7007 " " 0,1273 "

	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	77,31	77,24	77,61
H	6,18	5,82	5,72.

Benzoylverbindung, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$.

Die Benzoylverbindung des Körpers wird durch Erwärmen desselben mit einem Ueberschufs von Benzoylchlorid auf etwa 150° erhalten. Die erkaltete Masse wird in wenig Alkohol gelöst und in sehr verdünnte Natronlauge gegossen. Die Verbindung scheidet sich hierbei als voluminöser, weißer Niederschlag ab und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in weißen Blättchen vom Schmelzpunkt $91,5^{\circ}$ erhalten. Sie ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Von Alkalien wird sie erst in der Wärme angegriffen.

Die Analyse bestätigt die Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$.

I. 0,1843 g gaben 0,5559 CO_2 und 0,0860 H_2O .

II. 0,2660 g " 0,8026 " " 0,1237 "

	Berechnet für $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{O}_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	82,03	82,25	82,29
H	5,46	5,18	5,15.

Dibromid, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Br}_2$.

Brom führt das Dioxydimethyltriphenylmethan in ein Dibromid über. Man läßt 2 Mol. Brom, in Eisessig gelöst, zu der abgekühlten eisessigsäuren Lösung des Körpers tropfen-

weise zufließen. Nach Beendigung der Einwirkung krystallisiert aus der erkalteten Lösung die Bromverbindung in langen, geraden, gelbrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 130° aus. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sie sich. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer in Aether löslich, leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird sie rein zur Analyse erhalten.

I. 0,2802 g gaben 0,5573 CO_2 und 0,0996 H_2O .

II. 0,2818 g „ 0,2272 Bromsilber, entsprechend 0,09668 Brom.

	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Br}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	54,30	54,24	—
H	3,89	3,92	—
Br	34,63	—	34,30.

Dinitroverbindung, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2(\text{NO}_2)_2$.

Die Dinitroverbindung des Dioxydimethyltriphenylmethans entsteht, wenn in die eisessigsäure Lösung des letzteren (1 Mol.) rauchende, abgeblasene Salpetersäure (2 Mol.) unter Abkühlung tropfenweise eingetragen wird. Die anfangs dunkelrothe Lösung nimmt zuletzt eine hellgelbe Färbung an. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet sich die Nitroverbindung in hellgelben Blättchen aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden.

Der Analyse zufolge enthält der Körper zwei Nitrogruppen.

I. 0,2290 g gaben 0,5338 CO_2 und 0,0873 H_2O .

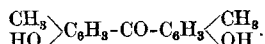
II. 0,1869 g „ 12 cbcm feuchten Stickstoff bei 745 mm Druck und 19° .

	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2(\text{NO}_2)_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	63,92	63,53	—
H	4,56	4,23	—
N	7,10	—	7,22.

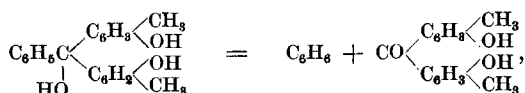
Der Dinitrokörper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig, ziemlich schwer löslich in Aether und besitzt den Schmelzpunkt 127°.

Spaltung des Farbstoffs durch Schmelzen mit Kalihydrat.

Dimethyldioxybenzophenon,



Durch Schmelzen mit Aetzkali wird das Ortho-Kresolbenzein in analoger Weise, wie das Benzaurin*) zerlegt, im Sinne der Gleichung:



indem ein Dimethyldioxybenzophenon entsteht.

Der Farbstoff wird mit der dreifachen Menge Kalihydrat im Silbertiegel zusammengeschmolzen, indem man ihn allmählich in das schmelzende Kalihydrat einträgt, unter beständigem Umrühren und Vermeidung allzu starken Erhitzens. Die Schmelze färbt sich braun, indem brennbare Dämpfe entweichen, die sich durch den Geruch als Benzol zu erkennen geben. Sobald eine herausgenommene Probe sich nicht mehr violett in Wasser löst, ist die Reaction beendet. Die Schmelze wird dann in Wasser gelöst, die Lösung von einer geringen Menge einer schwarzen, harzartigen Materie durch Filtriren getrennt, hierauf mit Salzsäure übersättigt. Der gröfsere Theil des Dimethyldioxybenzophenons scheidet sich aus, der Rest wird mittelst Aether ausgezogen. Die Substanz wird von fremden Beimengungen durch Auswaschen mit Benzol getrennt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 138°, ist leicht löslich in

*) Diese Annalen 217, 231.

Alkohol, Aether, Eisessig, schwer in Benzol. Sie ist ziemlich leicht flüchtig schon unterhalb ihres Schmelzpunkts.

Aus der Analyse ergibt sich die Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_3$.

0,2320 g gaben 0,6651 CO_2 und 0,1161 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	78,51	78,19
H	5,78	5,56.

Das vorliegende o-Dimethyldioxybenzophenon ist bisher nicht bekannt. Es ist homolog mit dem aus Benzaurin, Aurin, Phenolphthalein u. s. w. gewonnenen p-Dioxybenzophenon $CO<(C_6H_4OH)_2$ und isomer mit dem von Drewsen*) aus p-Kresolphtalein mittelst der Kalischmelze erhaltenen p-Dimethyldioxybenzophenon vom Schmelzpunkt 104 bis 105°.

Im Gegensatz zum o-Kresol liefert p-Kresol mit Benzotrichlorid kein Benzol, sondern einen farblosen, ätherartigen Körper. Es ist diese Thatsache um so bemerkenswerther, als p-Kresol mit Phtalsäureanhydrid unter Bildung eines Phtaleins reagiert.

m-Kresol wirkt hingegen auf Benzotrichlorid wie o-Kresol unter Farbstoffbildung ein.

*) Drewsen, diese Annalen **212**, 344.