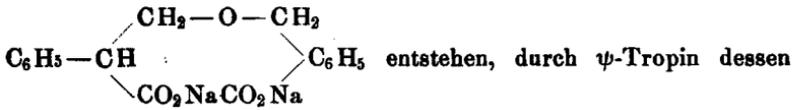
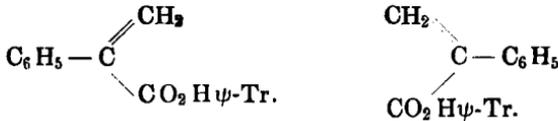


Bei der Lösung in Soda könnte daraus das Salz:



atropasaures Salz:



durch Barytwasser endlich Tropasäure:



gebildet werden.

Schliesslich ist es uns aber doch noch gelungen Tropyl- $\psi$ -tropëin aus Tropicid zu erhalten, indem wir uns hierbei des für Mandelsäure- $\psi$ -tropëin angegebenen Verfahrens, nämlich des trockenen Erhitzens der beiden Componenten auf 200° bedienen. Die Ausbeute blieb indess dabei noch hinter der früher erreichten zurück.

Das Platinsalz des so erhaltenen Tropyl- $\psi$ -tropëins ergab:

	Gefunden	Ber. für $(\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$
Pt	19.55	19.67 pCt.

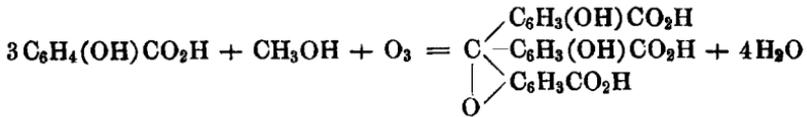
Organisches Laborat. d. Technischen Hochschule zu Berlin.

### 188. N. Caro: Ueber Oxyaurine und Oxyaurincarbonsäuren.

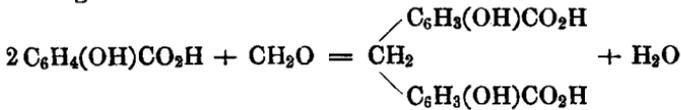
(Vorgetragen in der Sitzung am 22. Februar von Hrn. C. Liebermann.)

Aus dem im Jahre 1889 der Firma Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel ertheilten Patent zur Darstellung beizenförmiger Triphenylmethanfarbstoffe (D. R.-P. 49970) ist eine bequeme Methode bekannt, nach welcher man direct, oder durch Zwischenstufen aus der Salicylsäure (Cresotinsäure) und Methylalkohol (Formaldehyd, Methylal) die Aurintricarbonsäure und deren Methylhomologe darstellen kann. Für diese Darstellung giebt das Patent zwei Wege an: 1. einen directen, für die Aurintricarbonsäure, indem 3 Mol. Salicylsäure mit

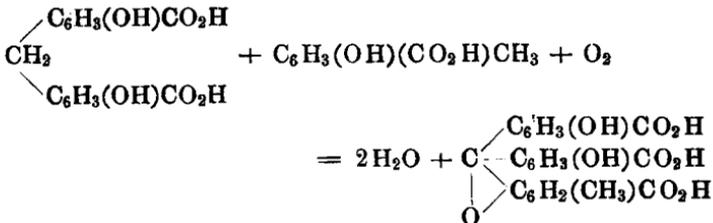
1 Mol. Methylalkohol (Formaldehyd, Methylal) vermittelt concentrirter Schwefelsäure und Natriumnitrit nach der Gleichung:



zu Aurintricarbonsäure condensirt werden, und 2. einen indirecten für die Bildung der methylhomologen Aurintricarbonsäure, indem zuerst als Zwischenstufe durch Condensation von 2 Mol. Salicylsäure mit 1 Mol. Formaldehyd<sup>1)</sup> in Gegenwart concentrirter Salzsäure nach der Gleichung:



Dioxydiphenylmethandicarbonsäure dargestellt und diese dann mit 1 Mol. Kresotinsäure vermittelt Natriumnitrits und concentrirter Schwefelsäure condensirt wird nach der Gleichung:



Diese Aurinderivate sind dadurch interessant, dass sie im Gegensatz zum Aurin die Beizen färben. Der Grund dieses Verhaltens ist offenbar derselbe, der von Liebermann und Kostanecki<sup>2)</sup> für den gleichen Unterschied zwischen Oxyanthrachinon und Alizarin angegeben und von ihnen dann weiter verallgemeinert worden ist, nämlich die Anwesenheit zweier benachbarter salzbildender Gruppen in demselben Kern, hier des Hydroxyls und Carboxyls der Salicylsäure oder der Cresotinsäure.

In der Erwartung, dass die schöne Reaction des Geigy'schen Patentes auch noch in anderer Weise, nämlich durch Benutzung anderer aromatischen Oxy Säuren oder Phenole einer Erweiterung fähig sein und zu Carbonsäuren der Oxyaurine mit mehr oder

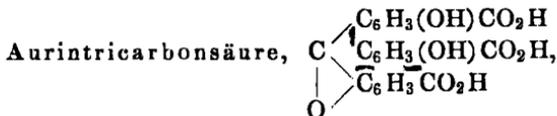
<sup>1)</sup> Letztere Reaction bildet offenbar einen speciellen Fall der zuerst von A. Baeyer (diese Berichte V, 25, 280, 1096 u. A.) aufgefundenen Condensationen zwischen Aldehyden und Phenolen resp. Phenolcarbonsäuren.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 240, 245.

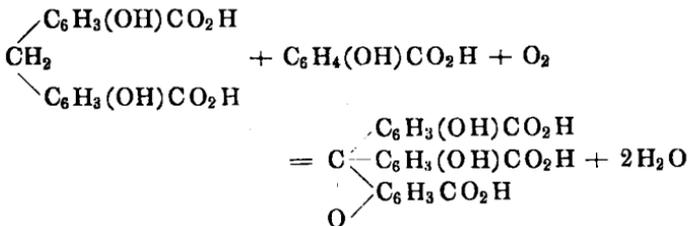
weniger Hydroxyl- und Carboxylgruppen führen dürfte, welche bemerkenswerthe Beziehungen hinsichtlich ihres spectroscopischen und tintoriellen Verhaltens zeigen könnten, veranlasste mich Hr. Prof. Liebermann zu der im Folgenden mitgetheilten Untersuchung, welche auch das vorgesteckte Ziel im Ganzen erreicht hat.

Als anfängliches Ausgangsmaterial wurde die nach der Patentvorschrift erhaltene »Dioxydiphenylmethandicarbonssäure« angewendet, die im Folgenden nach einem Vorschlage des Hrn. Prof. Liebermann kürzer und wohl auch besser verständlich als Methylendisalicylsäure bezeichnet werden soll. In ähnlicher Weise sind auch die Namen der analogen Verbindungen gebildet.

Diese Verbindung kann als Zwischenstufe zur Darstellung der



dienen, indem diese letztere nicht nur auf directem Wege aus Salicylsäure und Formaldehyd, sondern auch indirect durch Condensation 1 Mol. Methylendisalicylsäure mit 1 Mol. Salicylsäure nach der Gleichung:



entsteht.

Die Reaction wird folgendermaassen ausgeführt. 2 Theile Methylendisalicylsäure werden gut gemischt mit 1 Theil Salicylsäure in eine Nitrose aus 13 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Natriumnitrit unter starkem Umrühren in einer Reibschale eingetragen. Die dicke, metallisch glänzende Reactionsmasse wird in kaltes Wasser eingegossen, abgesaugt, wiederholt mit Wasser ausgekocht, in Alkali gelöst und mit Salzsäure gefällt. Das gefällte Product wird nach der Methode gereinigt, die Zulkowsky<sup>1)</sup> für das Aurin angegeben hat. Die Verbindung wird in Alkali gelöst, die Lösung mit Natriumbisulfit bis zur Entfärbung versetzt und mit Salzsäure neutralisirt. Dabei fällt bei theilweisem Neutralisiren zuerst die Schwefligsäureverbindung der Aurintricarbonssäure in Form eines hellen amorphen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 202, 200.

Pulvers aus, während Harze in Lösung bleiben. Beim Liegen an der Luft verliert die Schwefigsäureverbindung einen Theil ihrer schwefligen Säure, indem sie sich dabei röthet. Durch Erwärmen auf 100° wird die schweflige Säure vollständig entfernt, wobei die Aurintricarbonsäure als rothes, metallglänzendes Pulver hinterbleibt. Aus heissem 50 procentigem Alkohol scheidet sie sich beim Erkalten in reinem Zustande aus.

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{14}O_9$
C	62.07	62.55 pCt.
H	3.99	3.31 „

Diese Darstellungs- und Reinigungsmethode wird mit allen Einzelheiten auch für alle weiter unten beschriebenen Aurine angewendet, so dass eine specielle Beschreibung der Darstellung später unterlassen werden kann.

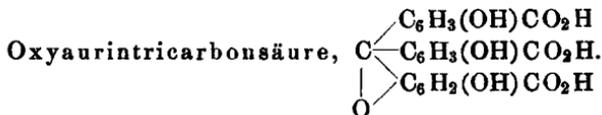
Die Thonerde-, Kalk-, Baryt- und Magnesiasalze der Aurintricarbonsäure wie auch der später beschriebenen analogen Aurincarbonensäuren sind in Wasser unlöslich.

In dem durch arhaltendes Kochen der ammoniakalischen Lösung der Aurintricarbonsäure mit Kalkwasser erhaltenen Kalksalze sind alle 5 Hydroxylwasserstoffe durch Metall ersetzt.

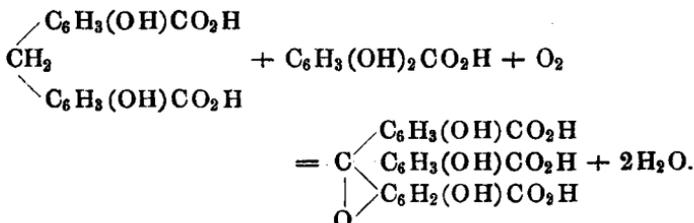
	Gefunden	Ber. für $(C_{22}H_9O_9)_2Ca_5$
Ca	19.41	19.34 pCt.

Dagegen erhält man durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit  $CaCl_2$  ein weniger basisches Salz von der Zusammensetzung  $(C_{22}H_{11}O_9)_2Ca_3$ .

	Gefunden	Ber. für $(C_{22}H_{11}O_9)_2Ca_3$
Ca	12.40	12.52 pCt.



Wird 1 Mol. Methylendisalicylsäure mit 1 Mol.  $\beta$ -Resorcyssäure unter den oben angegebenen Verhältnissen condensirt, so entsteht Oxyaurincarbonensäure.



	Gefunden	Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O <sub>10</sub>
C	60.57	60.27 pCt.
H	3.33	3.19 »

Die Eigenschaften dieser Verbindung, sowie aller im Folgenden beschriebenen Aurine gleichen denen der Aurintricarbonensäure vollständig, nur wird mit steigender Anzahl der Hydroxyle die Löslichkeit der Verbindung in heissem Wasser erhöht. Die Analyse des Kalksalzes ergab:

	Gefunden	Ber. für (C <sub>22</sub> H <sub>8</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>2</sub> Ca <sub>6</sub>
Ca	21.78	21.74 pCt.

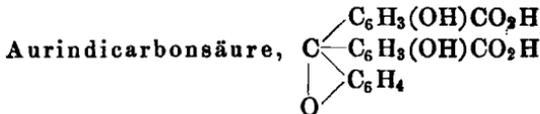


Aus Methylendisalicylsäure und Gallussäure wie oben dargestellt und gereinigt.

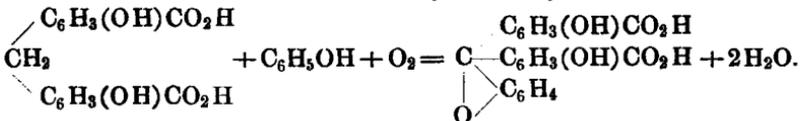
	Gefunden	Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O <sub>11</sub>
C	57.69	58.15 pCt.
H	2.70	3.08 »

Dioxyaurintricarbonsaures Calcium.

	Gefunden	Ber. für (C <sub>22</sub> H <sub>7</sub> O <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> Ca <sub>7</sub>
Ca	23.61	23.85 pCt.



Die Aurindicarbonensäure, sowie deren hydroxylirte Homologe entstehen durch Condensation der Methylendisalicylsäure mit Phenolen.



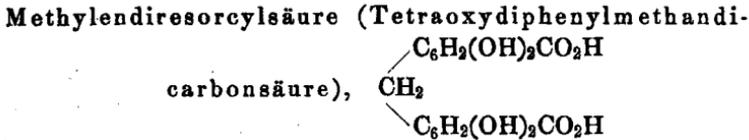
Die Aurindicarbonensäure ist trotz der geringeren Carboxylanzahl ein beizenfärbender Farbstoff.

	Gefunden	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>
C	66.45	66.66 pCt.
H	3.87	3.70 »

Die Kalk-, Baryt- und Thonerde-Salze sind in Wasser unlöslich. Das Kalksalz ergab:

	Gefunden	Ber. für (C <sub>21</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub>
Ca	17.98	17.62 pCt.

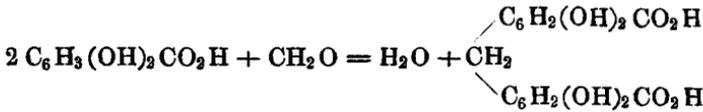
Im Folgenden ist für die Darstellung höher oxydierter Aurincarbonensäuren ein anderes Zwischenproduct, nämlich die



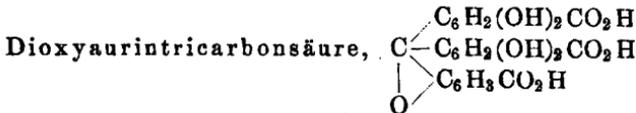
als Ausgangsmaterial angewendet worden. Dieselbe wird dargestellt durch Kochen auf dem Wasserbade einer Lösung von 3 Theilen  $\beta$ -Resorcylsäure<sup>1)</sup> und 1 Theil einer 30 procentigen Formaldehydlösung in 10 Theilen verdünnter Salzsäure (1:5). Das sich dabei abscheidende weisse Pulver wird abgesaugt, mit heissem Wasser ausgekocht und aus Alkohol oder 50 procentiger Essigsäure umkrystallisirt:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_8$
C	55.99	56.25 pCt.
H	3.66	3.75 >

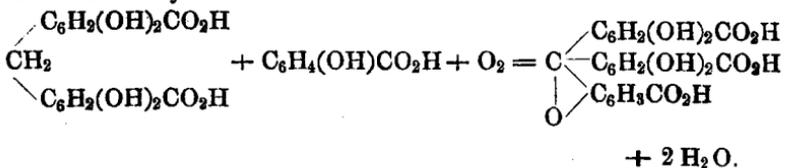
Die Verbindung, welche nach der Gleichung



entsteht, stellt ein weisses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver dar, das bei 236° unter Zersetzung schmilzt, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Alkalien löslich ist. Sie vermag sich analog der Methylendisalicylsäure mit Oxyssäuren und Phenolen zu Aurinen zu condensiren, von denen folgende dargestellt wurden:



entsteht bei Condensation 1 Moleküls Methylendiresorcylsäure mit 1 Molekül Salicylsäure



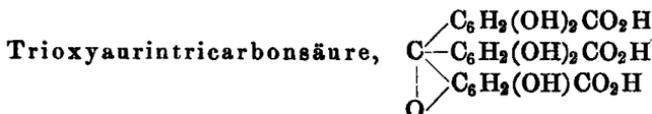
Ihre Eigenschaften sind im Allgemeinen denjenigen der isomeren Dioxyaurintricarbonensäure ähnlich:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_{11}$
C	57.90	58.15 pCt.
H	2.95	3.08 >

<sup>1)</sup> Bistrzycki und Kostanecki, diese Berichte XVIII, 1935.

Die Analyse des Kalksalzes ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_{22}H_7O_{11})_2Ca_7$
Ca.	23.65	23.85 pCt.



ist die carboxylierte Verbindung des von Nencki<sup>1)</sup> dargestellten Resaurins. Ihre Darstellung erfolgt durch Condensation 1 Moleküls Methylendiresorcyssäure mit 1 Molekül  $\beta$ -Resorcyssäure in der oben angegebenen Weise.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{14}O_{12}$
C	56.55	56.17 pCt.
H	3.09	2.97 >

Ausserdem wird die Trioxyaurintricarbonsäure auch direct durch Condensation von 3 Molekülen  $\beta$ -Resorcyssäure mit 1 Molekül Formaldehyd, vermittelt concentrirter Schwefelsäure und Natriumnitrit in der Weise erhalten, wie es das D. R.-P. 49970 für die directe Darstellung der Aurintricarbonsäure angiebt.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{14}O_{12}$
C	56.96	56.17 pCt.
H	2.88	2.97 >

Trioxyaurintricarbonsaures Calcium.

	Gefunden	Ber. für $(C_{22}H_6O_{12})_2Ca_3$
Ca	25.47	25.72 pCt.



durch Condensation von 1 Molekül Methylendiresorcyssäure und 1 Molekül Gallussäure dargestellt, ist in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich, und scheidet sich beim Erkalten aus.

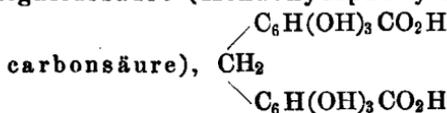
	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{14}O_{13}$
C	53.93	54.32 pCt.
H	2.79	2.88 >

Die Analyse des Kalksalzes ergab:

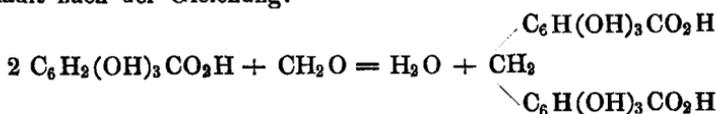
	Gefunden	Ber. für $(C_{22}H_5O_{13})_2Ca_3$
Ca	26.86	27.39 pCt.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 23, 547.

Als ferneres Ausgangsmaterial wurde die  
Methylendigallussäure (Hexaoxydiphenylmethandi-



dargestellt. Sie wird in auffallend leichter Weise erhalten, wenn man 2 Moleküle Gallussäure und 1 Molekül Formaldehyd mit der 15-fachen Menge verdünnter Salzsäure (1:5) auf dem Wasserbade kocht, bis sich ein weisses Pulver abgeschieden hat. Dasselbe wird mit Wasser ausgekocht und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Bildung verläuft nach der Gleichung:



Die Methylendigallussäure stellt ein weisses mikrokrystallinisches Pulver dar, das in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich ist und sich aus letzterem umkrystallisiren lässt.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_{10}$
C	50.93	51.13 pCt.
H	3.65	3.40 »

Diese Verbindung hat bereits Baeyer<sup>1)</sup> 1872 in ähnlicher Weise erhalten, damals aber etwas anders gedeutet.

Die Methylendigallussäure ist ebenfalls befähigt, sich mit einem Molekül Oxysäure oder Phenol unter Bildung der entsprechenden Aurine zu condensiren. Die Darstellung muss äusserst vorsichtig, unter Kühlen, ausgeführt werden, da die Producte sich leicht zersetzen und man in diesem Falle beim Eingiessen der dunkelroth gefärbten Reactionsmasse in Wasser keinen Niederschlag, sondern nur gelbe Lösungen erhält.



konnte so nicht, dagegen in allerdings sehr mangelhafter Ausbente durch directe Condensation von 3 Molekülen Gallussäure mit 1 Molekül Formaldehyd als rothvioletes, in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Alkalien lösliches Pulver erhalten werden. Die alkalische Lösung verändert an der Luft ihre Farbe in Folge von Oxydation.

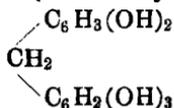
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_{15}$
C	50.38	50.96 pCt.
H	2.58	2.70 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 1096.

Hexaoxyaurintricarbonsaures Calcium:		
	Gefunden	Ber. für $(C_{22}H_3O_{15})_2Ca_{11}$
Ca	30.25	30.26.

Die Condensationen, welche die Phenole mit Aldehyden eingehen, sind seit längerer Zeit durch Arbeiten von Baeyer, Claisen und Anderen bekannt. Auch für den Formaldehyd liegen bereits mehrere Beispiele solcher Condensationsproducte vor. Ich habe noch einige derselben dargestellt, um sie demnächst als Ausgangspunkt für neue Aurine zu benutzen. Aus Formaldehyd und Phenol entsteht das Dioxydiphenylmethan (Methylendiphenol) das ich aber nicht weiter beschreiben will, da es, wie ich aus einer Anzeige in der »Chemikerzeitung« (1892, Nr. 12) entnehme, soeben von Nölting und Herzberg ebenfalls erhalten worden ist. Ich habe noch das Tetraoxydiphenylmethan (Methylendiresorcin) und Hexaoxydiphenylmethan (Methylendipyrogallol) dargestellt.

Methylendiresorcin (Tetraoxydiphenylmethan),

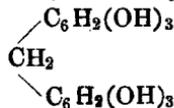


3 Theile Resorcin werden mit 1 Theil einer 40 procentigen Formaldehydlösung und 20 Theilen verdünnter Salzsäure (1:5) einige Stunden lang stehen gelassen. Es scheidet sich dabei ein weisses Pulver ab, welches gut durchgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Die Analyse der lufttrocknen Verbindung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{12}O_4$
C	66.66	67.24 pCt.
H	5.66	5.17 »

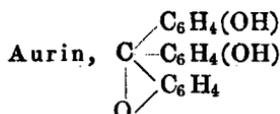
Weisse mikroskopische Kryställchen, die unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Alkalien sind. Die alkalische Lösung röthet sich an der Luft. Bei  $250^{\circ}$  zersetzt sich die Verbindung, ohne vorher zu schmelzen.

Methylendipyrogallol (Hexaoxydiphenylmethan),



bildet sich bei 12 stündigem Stehen einer Lösung von 3 Theilen Pyrogallol, 1 Theil einer 40procentigen Formaldehydlösung und 20 Theilen verdünnter Salzsäure (1:10). Diese Verbindung hat Baeyer (l. c.) schon in Händen gehabt. Sie stellt ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver dar, das sich beim Trocknen röthet, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Alkalien ist. Die alkalische Lösung wird an der Luft augenblicklich dunkelroth gefärbt. Schmilzt unter Zersetzung bei  $241^{\circ}$ .

	Gefunden	Ber. f. $C_{13}H_{12}O_6$
C	58.42	59.09 pCt.
H	5.18	4.54 »



bildet sich leicht bei der Condensation von 1 Molekül Methylendiphenol (Dioxydiphenylmethan) und 1 Molekül Phenol. Das erhaltene Product wurde als Aurin durch die Analyse

	Gefunden	Ber. f. $C_{19}H_{14}O_3$
C	78.33	78.62 pCt.
H	4.86	4.82 »

und durch die bei  $167^\circ$  schmelzende Diacetylverbindung<sup>1)</sup> identificirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{20}O_6$
C	70.27	70.41 pCt.
H	5.30	5.10 »



wird nach der oben angegebenen Methode durch Condensation von 1 Molekül Methylendiphenol und 1 Molekül Salicylsäure erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{14}O_5$
C	71.63	71.85 pCt.
H	4.05	4.19 »

Die Verbindung giebt mit Kalkwasser ein unlösliches Kalksalz zum Unterschiede vom Aurin.

	Gefunden	Ber. für $(C_{20}H_{11}O_5)_2Ca_3$
Ca	15.23	15.34 pCt.

Die Untersuchung der Färbereigenschaften der oben beschriebenen Aurine ergab nachstehendes Resultat. Die Stärke der Färbung steigt mit der Anzahl der in der Verbindung befindlichen Carboxylgruppen; die Aurinmonocarbonsäure ist ein eben nur noch schwach beizenanfärbender Farbstoff, während die Aurintricarbonsäuren sehr intensiv färben. Auch eine Vermehrung der Hydroxyle scheint eine Steigerung des Färbevermögens herbeizuführen.

Bezüglich der Färbenuancen, welche die Aurincarbonsäuren den Beizen verleihen, lassen sich folgende zwei Gruppen unterscheiden: Diejenigen Aurincarbonsäuren, welche durch Eintritt eines Phenols oder einer aromatischen Oxyssäure in die Methylendisalicylsäure ent-

<sup>1)</sup> Graebe und Caro, diese Berichte XI, 1122.

standen sind, färben Thonerdebeize hübsch roth, Eisenbeize violett; diejenigen Aurincarbonensäuren dagegen, die auf dieselbe Weise aus der Methylendiresorcyssäure entstanden sind, färben Thonerde-Beize orangebraun und Eisenbeize braun. Der Eintritt der Gallussäure in die eine oder die andere Gruppe bewirkt eine Nuancirung nach Braun. Zwischen diesen beiden Gruppen von Aurinen herrscht ein ähnlicher Unterschied, wie zwischen der Gruppe der Alizarine und Oxylizarine einerseits und der Anthragalole und Oxyanthragalole anderseits. — Bei der spectroscopischen Untersuchung der alkalischen Lösungen der Aurincarbonensäuren ergeben sich charakteristische Beziehungen zwischen den einzelnen Verbindungen. Diejenigen Aurine, die sich von der Methylendisalicylsäure ableiten, zeigen das gleiche Spectrum, nämlich eine dunkle Linie zwischen *D* und *b*, während die von der Methylendiresorcyssäure abgeleiteten Aurine alle gleichmässig eine Auslöschung zwischen *b* und *F* zeigen. Die Oxyaurintricarbonensäure ferner, welche durch Eintritt der Resorcyssäure in die Methylendisalicylsäure entstanden ist, zeigt beide Auslöschungen, während die Aurinmonocarbonensäure die Auslöschung der Salicylsäurederivate und eine Auslöschung in *F* aufweist.

	<i>A a</i>	<i>B C</i>	<i>D</i>	<i>E b</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	
1.								Methylendisalicylsäure + Phenol.
2.								Methylendisalicylsäure + Salicylsäure.
3.								Methylendisalicylsäure + Resorcyssäure.
4.								Methylendisalicylsäure + Gallussäure.
5.								Methylendiresorcyllsäure + Salicylsäure.
6.								Methylendiresorcyllsäure + Resorcyssäure.
7.								Methylendiresorcyllsäure + Gallussäure.
8.								Methylendiphenol + Salicylsäure.

Die Arbeit soll nach der Richtung der Gewinnung von Oxyaurinen mit bestimmten Hydroxylstellungen weiter fortgesetzt werden.

Organ. Laborator. der Techn. Hochschule zu Berlin.