

Bulletin de la Société chimique de Paris, No. 2.  
 Chemical News, No. 920, 921.  
 Revue scientifique, No. 2, 3.

### Durch Kauf:

Dingler's polytechnisches Journal, H. 6.  
 Comptes rendus, t. LXXXV, No. 2, 3.

Der Schriftführer:

Eug. Sell.

Der Vorsitzende:

A. W. Hofmann.

## Mittheilungen.

### 361. M. Salzmann und H. Wichelhaus: Zur Kenntniss des Euxanthons.

(Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.)  
 (Vorgetragen in der Sitzung vom 23. Juli von Hrn. Wichelhaus.)

Das Euxanthon und die Euxanthinsäure sind bereits mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Namentlich Baeyer<sup>1)</sup> hat sich mit dem genaueren Studium derselben befasst. Weder seine noch die weitere Untersuchung von Gräbe und Liebermann hat aber dazu geführt, das Reductionsprodukt des Euxanthons mittelst Zinkstaub, welches die Constitution aufzuklären am meisten geeignet erscheint, in genügender Menge herzustellen.

Wir haben daher den Gegenstand wieder aufgenommen und schicken der Besprechung der Reductionsvorgänge einige allgemeine Bemerkungen voraus.

Man erhält das Euxanthon bekanntlich aus der Euxanthinsäure, welche in der Form von euxanthinsaurem Magnesium (mit wenig euxanthinsaurem Aluminium) den Hauptbestandtheil des aus Indien kommenden gelben Farbstoffs Purree (jaune indien) ausmacht. Dies nicht ganz regelmässig im Handel erscheinende Rohprodukt soll nach Stenhouse aus eingedicktem Pflanzensaft bestehen, während Erdmann nach von ihm eingezogenen Nachrichten annimmt, dass es aus dem Harn von Kameelen, Büffeln, Elephanten und Kühen her stammt. Wir neigen uns letzterer Anschauung zu; das Rohmaterial hat nämlich intensiven Harngeruch und es lassen sich Benzoësäure und Stickstoff in erheblicher Menge darin nachweisen.

Die Darstellung und Reinigung der Euxanthinsäure haben wir genau nach Baeyer's Vorschrift vorgenommen. Nebenher wurden von uns noch zwei Analysen der getrockneten Säure ausgeführt, die zu Baeyer's Formel  $C_{19}H_{16}O_{10}$  stimmende Zahlen lieferten.

<sup>1)</sup> Baeyer, diese Berichte II, 854. IV, 662, Ann. Chem. u. Pharm. 155, 257.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}O_{10}$ .	Gefunden	
		I.	II.
C	56.43	56.60	56.54
H	3.96	4.29	4.30
O	39.61	—	—
	<u>100.00.</u>		

Aus der gereinigten Euxanthinsäure wurde das Euxanthon in bekannter Weise durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Ausfällen des gebildeten Euxanthons mit vielem Wasser hergestellt. Nach dem Sublimiren haben wir auch diesen schönen Körper analysirt und theilen die Resultate mit.

	Berechnet für $C_{13}H_8O_4$ .	Gefunden.	
		I.	II.
C	68.42	68.56	
H	3.51	3.60	
O	28.07	—	
	<u>100.00.</u>		

Die Ausbeute an Roheuxanthon aus dem Jaune beträgt etwa 30 pCt.

### Reductions Vorgänge.

Schon Baeyer beobachtete ein Reductionsprodukt des Euxanthons durch Natriumamalgam, untersuchte dasselbe aber nicht weiter. Wir haben dasselbe in weissen Flocken erhalten, die an der Luft sofort dunkler werden und sich in kurzer Zeit schwarzviolett färben. Sie wurden mit Wasser gewaschen, in Alkohol aufgenommen und mit Wasser gefällt. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab keine zu Formeln stimmenden Zahlen, zeigte aber, dass Wasserstoff eingetreten war.

	Gefunden.	
	I.	II.
C	68.95	68.89
H	4.41	4.24

Der Körper löst sich in Alkohol und Chloroform mit rother Farbe und ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Petroleumäther. Die kleinste Menge desselben färbt einen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure schön fuchsinroth, so dass man diese Reaction zur Erkennung von Spuren von Euxanthon (nach vorheriger Reduction desselben) benutzen kann.

Dies Reductionsprodukt lieferte mit Acetylchlorür ein röthliches, amorphes Pulver, löslich in Chloroform, unlöslich in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln, welches durch seine Eigenschaften nicht zur weiteren Untersuchung einlud.

Mit Phosphorpentachlorid war ein dunkles Pulver erhältlich, welches zweimal in Anilin gelöst, mit Salzsäure gefällt und bis zum Verschwinden der Chlorreaction mit heissem Wasser gewaschen wurde.

Nach dem Trocknen gab es bei der Chlorbestimmung nicht übereinstimmende Zahlen.

Cl gef. 35.62 und 29.65 pCt.

Das ganze Verhalten des Reductionsproductes erinnert an das Hydrochinon und die Bildung des Chinhydrons; ein dem letzteren entsprechendes Zwischenproduct liegt offenbar in dem schwarzvioletten Körper vor, welcher durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft sich bildet.

Das wichtigere Reductionsproduct mittelst Zinkstaub hat ebenfalls Baeyer, sowie Gräbe und Liebermann schon unter Händen gehabt, aber wegen unzureichender Menge nicht charakterisiren können. In der That ist es nicht leicht, dasselbe in grösserem Maassstabe zu gewinnen.

Wir haben folgendes Verfahren am besten bewährt gefunden. Ueber noch nicht bis zur dunklen Rothgluth in Verbrennungsröhren erhitzten Zinkstaub wurden unter häufiger Erneuerung des Materials die Dämpfe von Euxanthon mit Hülfe eines sehr langsamen Wasserstoffstromes streichen gelassen. In den mit Euxanthon gefüllten Schiffchen, deren wir über 200 einführten, blieb eine sehr kleine Menge einer leichten, glänzenden Kohle zurück. Als Vorlage wurde ein leerer Ballon und ein mit Watte gefüllter Thurm benutzt, den der Gasstrom von oben nach unten durchströmen musste. Hieran schloss sich eine Vorlage mit rauchender Salpetersäure. In dem aus dem Ofen hervorragenden Theile der Verbrennungsröhre, in dem Ballon und in den weiten Verbindungsröhren, sowie zum Theil noch in der Watte lagerte sich ein festes, schwach roth gefärbtes, stark nach Phenol riechendes Sublimat ab.

Aus der rauchenden Salpetersäure wurden Nitro- und Dinitrobenzol abgeschieden. Ersteres, schon durch seinen Geruch gekennzeichnet, wurde in Anilin übergeführt und so durch die Chlorkalkreaction nachgewiesen, letzteres wurde, aus Alkohol umkrystallisirt, in langen, fast farblosen Nadeln erhalten und durch seinen Schmelzpunkt ( $86^{\circ}$ ) identificirt.

Das Sublimat wurde gesammelt und mit gespanntem Dampf übergetrieben. Mit den ersten Mengen ging alles Phenol über, welches in Oeltropfen aufschwamm und mit Chinon als Phenochinon in den charakteristischen rothen Nadeln, sowie aus der wässrigen Lösung als Tribromphenol mit allen Eigenschaften dieses Körpers erhalten wurde.

Mit den weiteren Wassermengen ging ein aufschwimmendes, schwach gelbes Oel über, welches bald erstarrte; im Kolben blieb etwas braune Schmiere und wenig unzersetztes Euxanthon zurück. Die krystallinisch erstarrten Oeltropfen, vom Wasser durch Filtration getrennt, schmolzen bei  $86-88^{\circ}$  und wurden aus wässrigem Alkohol mehrmals umkrystallisirt. So gereinigt bildet der Körper blendend

weisse Schuppen, die bei 99° schmelzen und sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, kaum in Wasser lösen. Der Siedepunkt liegt etwa bei 310—312°, konnte aber bei der geringen Menge vorhandenen Materials nicht scharf bestimmt werden. Die Rohausbeute betrug ca. 3 pCt. des angewandten Euxanthon.

In der ersten Mutterlauge fand sich in sehr kleiner Menge ein zweiter Körper, der zwischen 78 und 82° schmolz und in seinen Eigenschaften sehr an Diphenyl (Schmelzp. 70.5°) erinnerte. Das Auftreten des letzteren, welches schon früher aus dem Geruch errathen wurde, ist auch leicht verständlich durch Condensation aus dem sich bildenden Benzol.

Da die Analysen des Hauptproduktes einen Sauerstoffgehalt ergaben, so glaubten wir durch nochmaliges Ueberleiten über Zinkstaub zu dem entsprechenden Kohlenwasserstoff zu gelangen. Wir erhielten aber als Resultat denselben Körper mit gleichem Schmelzpunkt und gleichen Eigenschaften. Die Analysen, die theils mit im Exsiccator getrockneter (I—III), theils mit bei 100° geschmolzener (IV) Substanz ausgeführt wurden, gaben folgende Zahlen, aus denen sich die Formel  $C_{13}H_8O$  berechnet.

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_{13}H_8O$	$C_{13}H_9O$	I.	II.	III.	IV.
C	86.67	86.19	86.77	86.39	86.55	86.31
H	4.45	4.97	6.17	5.80	5.57	5.42
O	8.88	8.84	—	—	—	—
	100.00	100.00				

Die Analyse lässt, wie man sieht, zwischen den Formeln  $C_{13}H_8O$  und  $C_{13}H_9O$  die Wahl; da aber der letzteren Formel ein Doppelmolekül zukommen müsste, so war die Bestimmung der Dampfdichte entscheidend. Dieselbe wurde nach V. Meyer's Methode im Schwefeldampf ausgeführt und ergab

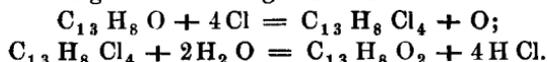
Dichte	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{13}H_8O$	$(C_{13}H_9O)_2$	I.	II.
	6.22	12.51	6.05	6.24

#### Oxydationsprodukt.

Erwärmt man den Körper  $C_{13}H_8O$  mit gewöhnlicher Salpetersäure auf dem Wasserbade oder kocht man denselben mit Permanganatlösung, so erhält man ein Oxydationsprodukt. Dasselbe krystallisirt in langen, feinen, fast weissen, distelkopffartig gruppirten Nadeln und löst sich in heisser Salpetersäure, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Aus letzterem wurde es umkrystallisirt. In Ligroin und heissem Wasser ist es wenig löslich. Es schmilzt bei 170—171° und wird von Natriumamalgam oder schwefliger Säure nicht verändert. Die Analysen stimmen mit der Formel  $C_{13}H_8O_2$  überein.

Berechnet für $C_{13}H_8O_2$ .		Gefunden.	
C	79.59	79.46	79.68
H	4.08	4.50	4.09
O	16.33	—	—
<hr/>			
	100.00.		

Wir versuchten durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Körper  $C_{13}H_8O$  ein Chlorprodukt zu gewinnen, indem wir ihn in Phosphortrichlorid lösten und Chlor bis zur Sättigung einleiteten. Beim nachherigen Erhitzen im Oelbade auf etwa  $130^{\circ}$  destillierte Phosphoroxychlorid ab, das durch seinen Siedepunkt ( $110^{\circ}$ ) erkannt wurde. Es musste also Chlor substituirt sein. Nachdem dann die Masse mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen war, wurde sie aus Benzol umkrystallisirt und man erhielt wieder die Nadelgruppen des Oxydationsproductes. Eine Analyse gab über die Zusammensetzung des Körpers Gewissheit. Man kann diesen Vorgang durch folgende Gleichung erklären.



#### Nitroprodukt.

Durch Behandeln der Verbindung  $C_{13}H_8O$  oder  $C_{13}H_8O_2$  mit rauchender Salpetersäure erhält man nach dem Eingiessen in kaltes Wasser gelbe Flocken, welche aus Benzol, in dem sie sich in der Wärme leicht lösen, umkrystallisirt wurden. Man erhält den Körper so in fast farblosen, durchsichtigen Blättchen vom Schmelzpunkt  $260^{\circ}$ . Nach dem Trocknen bei  $110^{\circ}$  wurde er der Analyse unterworfen.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{13}H_8O_2(NO_3)_2$ .	I.	II.
C	54.54	54.67	—
H	2.09	2.91	—
N	9.79	—	9.58
O	33.58	—	—
<hr/>			
	100.00.		

#### Bromprodukte.

Suspendirt man den Körper  $C_{13}H_8O$  in Wasser und setzt Brom zu, so wird eine grosse Menge desselben absorbirt und ein schwerer Niederschlag fällt zu Boden. Derselbe besteht aus zwei Körpern, die sich durch Chloroform ziemlich leicht trennen lassen.

Der in Chloroform leichter lösliche Theil stellt nach dem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel hellgelbe, schiefe Prismen dar, welche bei  $130^{\circ}$  dunkel werden und bei  $136^{\circ}$  schmelzen, sich in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther, wenig in Alkohol und nicht in Wasser lösen.

Die Formel dieses Körpers ist  $C_{13}HBr_7O$ .

Berechnet für $C_{13}HBr_7O$ .		Gefunden.
Br	76.39	75.99.

Der zweite, in Chloroform schwerer lösliche Körper besitzt die Formel  $C_{13}H_2Br_6O$ .

Berechnet für $C_{13}H_2Br_6O$ .	Gefunden	
	I.	II.
Br	73.39	72.85 73.01

Er wurde aus Benzol umkrystallisirt und in citronengelben, rhombischen Tafeln erhalten, welche sich bei 220—230 schwärzten und bei 280° noch nicht geschmolzen waren. Er ist in geringerem Maasse in allen Lösungsmitteln des anderen Bromkörpers löslich.

#### Acetylirung des Euxanthon.

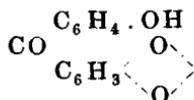
Wird Euxanthon mit überschüssigem Acetylchlorid auf 100° oder mit Essigsäureanhydrid auf 150° 3 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr oder einfacher am Rückflusskühler im Oelbade erhitzt, so erhält man ein dunkel gefärbtes Reactionsprodukt, aus dem sich beim Erkalten Krystalle abscheiden. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Essigsäureanhydrids werden die Krystalle zur Trennung von etwas dunkler Schmiere abgesaugt und mit Eisessig abgewaschen. Hierdurch wird ihre Farbe schon merklich heller. Krystallisirt man sie nun unter Zuhilfenahme von etwas Thierkohle aus Benzol um und wäscht mit Aether ab, so erhält man meist schon bei der zweiten Krystallisation einen völlig reinen Körper. Derselbe stellt durchsichtige, schwach gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 185° dar, welche, löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform, sich wenig im Aether und nicht in Wasser lösen. Die Verbrennung gab folgende Zahlen

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{13}H_6O_4 \cdot (C_2H_3O)_2$	$C_{13}H_7O_4 \cdot C_2H_3O$ .	I.	II.
C	65.38	66.66	65.33	65.40
H	3.84	3.70	4.29	4.51.
O	30.78	29.64	—	—
	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>		

Das Produkt ist demnach Diacetyleuxanthon.

#### Theoretisches.

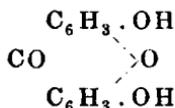
Baeyer hat nach seinen Beobachtungen die Constitution des Euxanthon durch die Formel



wiedergegeben und dasselbe für ein Resorcium-Carbonein erklärt.

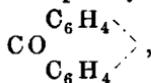
Die Formel ist nach der Darstellung des Diacetyloxanthons nicht mehr haltbar. Auch spricht das Verhalten des Reductionsproduktes mittelst Natriumamalgam mehr für eine hydrochinonartige, als für eine dem Resorcin entsprechende relative Stellung der Sauerstoffatome in den Benzolkernen; dazu kommt, dass Baeyer beim Schmelzen des Euxanthons mit Kali in der That Hydrochinon erhielt.

Wir glauben daher, dass das letztere Bioxyl des Benzols zu Grunde zu legen ist und dass die Constitution des Euxanthons ihren Ausdruck in der Formel

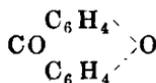


findet.

Mit derselben lässt sich Alles erklären. Das Reductionsprodukt durch Zinkstaub ist als Carbodiphenylen



das Oxydationsprodukt desselben als Carbodiphenylenoxyd



und das Euxanthon selbst als ein Carbonein des Hydrochinons zu bezeichnen.

Synthetische Versuche haben bisher keinen bestimmten Erfolg gehabt.

Wir haben 2 Mol. Hydrochinon mit 1 Mol. Oxalsäure und Schwefelsäure bei 120—160° im Oelbade behandelt, die Schmelze mit Alkohol verdünnt und in Wasser gegossen. Es fallen rothe Flocken aus.

Die Reaction von Schwefelsäure auf Oxalsäure und Resorcin haben wir auch versucht, aber nicht weiter verfolgt, da sich aus dem Einwirkungsprodukt nichts Krystallisirtes abscheiden liess.

Inzwischen hat Claus<sup>1)</sup> darüber Näheres mitgetheilt und gezeigt, dass kein Euxanthon entsteht. Wir denken, die Synthese auf anderen Wegen noch weiter zu versuchen.

### 362. B. Tollens: Ueber die spezifische Drehung des Rohrzuckers. (Eingegangen am 18. Juli; verl. in der Sitzung vom 23. Juli von Hrn. Eug. Sell.)

In meiner letzten Mittheilung über die spezifische Drehung der Glycose<sup>2)</sup> wies ich auf die Wichtigkeit hin, die Grösse der Drehung, welche die Zuckerarten der Ebene des polarisirten Lichtes er-

<sup>1)</sup> Claus, diese Berichte X, 1305.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1538.