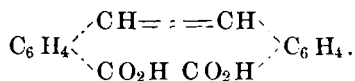


Reduktion des Diphtalyls. Die Leichtigkeit, mit der nach von Perger aus Anthrachinon mit Hülfe von Zinkstaub und Ammoniak Anthracen erhalten wird, veranlasste uns, das Diphtalyl in derselben Weise zu reduciren. Dasselbe wird rasch angegriffen, löst sich in der alkalischen Flüssigkeit auf, aus der durch Säuren eine sich harzig zusammenballende Substanz gefällt wird, die rasch spröde wird. Dieselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt, ist aber schwierig vollkommen rein zu erhalten. Die Analysen entsprechen am besten der Formel  $C_{16} H_{12} O_4$ , die Säure besitzt daher vielleicht folgende Constitution:



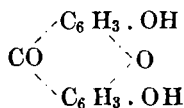
Möglicherweise ist jedoch diese Formel zu verdoppeln. Einige Salze haben bei der Analyse Zahlen gegeben, die dafür sprechen. Da wir beabsichtigen, diese Säure genauer zu untersuchen, so ziehen wir es vor, sie erst später ausführlich zu beschreiben. Zinkstaub und Kalilauge verwandeln das Diphtalyl in dieselbe Säure, doch zeigt sich Verschiedenheit in Betreff der Nebenprodukte oder Zwischenprodukte.

Genf, Universitätslaboratorium.

### 337. C. Graebe und R. Ebrard: Ueber Euxanthon.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Folgende Betrachtungen haben uns veranlasst, das Euxanthon zum Gegenstand einer Untersuchung zu machen. Nachdem Baeyer<sup>1)</sup> zuerst darauf hingewiesen, dass sich die Formel des Euxanthons von der des Benzophenons herleiten lasse, haben Wichelhaus und Salzmann<sup>2)</sup> demselben folgende Constitutionsformel gegeben:



Dieselbe entspricht wohl zweifellos am besten den bekannten Thatsachen, dagegen ist die von Wichelhaus und Salzmann für

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 257.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1397.

das mittelst Zinkstaub aus dem Euxanthon erhaltene Reduktionsprodukt angenommene Formel



wenig wahrscheinlich.

Es sollte sich vielmehr aus dem Euxanthon eine Verbindung bilden, welche zwei Atome Wasserstoff mehr enthält und einem Oxyd des Diphenylmethans entspricht:



denn bekanntlich reducirt Zinkstaub in der Glühhitze Benzophenon, aber nicht den Phenyläther. Auch die Oxydation dieses Reduktionsproduktes, welche nach Wichelhaus und Salzmann Carbodiphenylenoxyd bildet,



entspricht besser der zweiten, als der ersten Formel.

Im vergangenen Jahre haben nun Merz und Weith<sup>1)</sup> bei Einwirkung von Chloraluminium auf Phenol ein Methylendiphenylenoxyd erhalten, welchem die unter No. II gegebene Formel zukommt. Es schien für die Beurtheilung der Constitution des Euxanthons von Interesse, die Verbindung von Merz und Weith mit dem Reduktionsprodukt zu vergleichen. Zu diesem Zweck führen wir die von Wichelhaus und Salzmann erhaltenen analytischen Zahlen und die für die Formeln  $\text{C}_{13} \text{H}_8 \text{O}$  und  $\text{C}_{13} \text{H}_{10} \text{O}$  berechneten an:

|   | Berechnet für                       |  | Gefundenes Mittel         |
|---|-------------------------------------|--|---------------------------|
|   | $\text{C}_{13} \text{H}_8 \text{O}$ | $\text{C}_{13} \text{H}_{10} \text{O}$ | (Wichelhaus und Salzmann) |
| C | 86.67                               | 85.71                                  | 86.53 pCt.                |
| H | 4.45                                | 5.49                                   | 5.64 »                    |

Es fällt dann sofort auf, dass Wichelhaus und Salzmann für ihre Formel viel zu viel Wasserstoff erhalten haben. Dagegen stimmt der Kohlenstoff schlecht mit der zweiten Formel. Wichelhaus und Salzmann geben für das Reduktionsprodukt des Euxanthons den Schmelzpunkt  $99^\circ$  und den Siedepunkt etwa  $310\text{—}312^\circ$ , während Merz und Weith für ihr Methylendiphenylenoxyd den Schmelzpunkt bei  $98.5^\circ$  und den Siedepunkt  $315^\circ$  fanden. Es erschien daher sehr

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 187.

wahrscheinlich, dass beide Verbindungen identisch seien, jedoch dem aus Euxanthon erhaltenen eine geringe Menge eines gleichzeitig entstandenen Kohlenwasserstoffes beigemischt sei, welche den Kohlenstoff erhöhte.

Hierfür spricht auch, dass durch Oxydation aus dem Reduktionsprodukte des Euxanthon's und aus der Verbindung von Merz und Weith Körper entstehen, welche in Betreff des Schmelzpunktes und der Zusammensetzung keine Verschiedenheiten zeigen.

Unsere Untersuchungen machen nun diese Annahme sehr wahrscheinlich. Das Euxanthon haben wir aus dem käuflichen Jaune indien genau nach Baeyer's Angaben dargestellt. Der bisher nirgends angeführte Schmelzpunkt des Euxanthon's liegt bei 232°. Mit der sublimirten Verbindung haben wir folgende Werthe für die Dampfdichte gefunden:

Nach Victor Meyer's Methode im Stickstoff und bei der Temperatur des siedenden Schwefels wurden folgende Zahlen erhalten:

| Berechnet für  | Gefunden |      |
|----------------|----------|------|
| $C_{13}H_8O_4$ | I.       | II.  |
| 7.89           | 8.12     | 7.96 |

Die Dampfdichte bestätigt also die von Baeyer aufgestellte Molekularformel.

Um die aus der Zusammensetzung des Diacetylxanthon's von Wichelhaus und Salzmann hergeleitete Ansicht, dass das Euxanthon zwei Hydroxyle enthalte, durch weitere Beweise zu stützen, haben wir den Methyl- und Aethyläther, das Magnesiumsalz und den Benzyläther dargestellt. Die beiden erstgenannten Aether wurden in folgender Weise erhalten: 1 Molekül Euxanthon, 2 Molekül Kalihydrat wurden mit etwas mehr als 2 Molekülen Jodmethyl (resp. Jodäthyl) und Methylalkohol (resp. Aethylalkohol) im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 100° erhitzt. Nach wiederholtem Krystallisiren, wozu Chloroform besonders geeignet ist, wurden die Aether rein erhalten.

Der Euxanthon-Methyläther bildet blassgelbe Nadeln, die bei 130° schmelzen; bei langsamer Krystallisation sind es dicke bräunlichgelbe Säulen. Er ist sehr leicht in heissem, weniger leicht in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Chloroform löslich; in kalten Alkalien ist er unlöslich, beim Kochen dagegen wird er von denselben zersetzt.

|   | Berechnet für $C_{13}H_8O_4(CH_3)_2$ | Gefunden |       |            |
|---|--------------------------------------|----------|-------|------------|
|   |                                      | I.       | II.   | III.       |
| C | 70.31                                | 70.0     | 70.77 | 70.44 pCt. |
| H | 4.68                                 | —        | 5.05  | 4.82 »     |

Der Euxanthon-Aethyläther bildet lange, farblose oder blassgelbe Säulen, die bei 126° schmelzen. Die Löslichkeit entspricht der des Methyläthers, ebenso sein Verhalten gegen Alkalien.

|   | Berechnet                    | Gefunden   |
|---|------------------------------|------------|
|   | für $C_{13}H_6O_4(C_2H_5)_2$ |            |
| C | 71.88                        | 71.80 pCt. |
| H | 5.63                         | 5.81 »     |

Mehrere Analysen von nicht vollständig gereinigtem Aethyläther gaben Zahlen, die in der Mitte der Werthe für Mono- und Diäthyläther standen.

Den Benzoyläther erhielten wir, indem wir Euxanthon mit überschüssigem Benzoylchlorid 3—4 Stunden lang auf 180° erhitzen. Das dunkelbraune gefärbte Reaktionsprodukt ist vollständig unlöslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform und Benzol, dagegen leicht löslich in siedendem Anilin, aus welchem Lösungsmittel es in braungelben Kryställchen erhalten wurde, die durch Waschen mit Aether vom anhängenden Anilin befreit wurden und den Schmelzpunkt 214° zeigten.

|   | Berechnet                       | Gefunden   |
|---|---------------------------------|------------|
|   | für $C_{13}H_6O_4(CO.C_6H_5)_2$ |            |
| C | 74.31                           | 74.08 pCt. |
| H | 3.67                            | 4.04 »     |

Das Magnesiumsalz des Euxanthon wurde erhalten, indem man Euxanthon in starkem Ammoniak löste und unter Erhitzen Magnesiumsulfat zufügte. Es ist unlöslich in Alkohol und fast unlöslich in Wasser.

|    | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| Mg | 9.6       | 9.8 pCt. |

#### Reduktion des Euxanthon mit Zinkstaub.

Wir können die Angaben von Wichelhaus und Salzmänn vollkommen bestätigen, haben es jedoch nicht für nöthig gefunden, die Reduktion im Wasserstoffstrom auszuführen, sondern haben dieselbe ganz wie bei der Reduktion des Alizarins mit der zwanzigfachen Menge Zinkstaub ausgeführt und erhielten etwa dieselbe geringe Ausbeute an Reduktionsprodukt wie Wichelhaus und Salzmänn. Aus Alkohol umkrystallisirt lieferte dieser Körper bei der Verbrennung folgende Zahlen:

|   |       |       |            |
|---|-------|-------|------------|
| C | 86.40 | 86.86 | 86.32 pCt. |
| H | 5.82  | 5.54  | 5.60 »     |

welche also vollkommen mit den Analysen von Wichelhaus und Salzmänn übereinstimmen. Diese Analysen führen weder zur Formel  $C_{13}H_8O$ , noch  $C_{13}H_{10}O$ , sondern entsprechen am besten der Zu-

sammensetzung  $C_{14}H_{10}O$  (Kohlenstoff = 86.6; Wasserstoff = 5.2 pCt.). Indess ist letztere weder mit der des Euxanthon, noch mit der durch Oxydation aus dem Reduktionsprodukt entstehenden Verbindung in Einklang zu bringen. Es lässt sich demnach wohl keine andere Annahme machen, als die obige, dass ausser dem Hauptprodukt  $C_{13}H_{10}O$  eine geringe Menge Kohlenwasserstoff gebildet wird. Für die Formel  $C_{13}H_8O$  ist die Menge des gefundenen Wasserstoffs zweifellos zu gross. Wir haben eine Reihe Krystallisationsversuche des Reduktionsprodukts angestellt, scheiterten aber an der Schwierigkeit, grössere Mengen zu erhalten. Immerhin sprechen folgende Analysen dafür, dass das Reduktionsprodukt nicht vollständig einheitlich ist. Beim Umkrystallisiren aus Essigsäure erhielten wir für das schwerlösliche Produkt die Zahlen:

|   |       |            |
|---|-------|------------|
| C | 88.33 | 88.35 pCt. |
| H | 5.9   | 6.06 »     |

Dieselben entsprechen einer noch kohlenstoffreicheren Verbindung.

Wir haben das Reduktionsprodukt aus Euxanthon mit dem nach Merz und Weith erhaltenen Methylendiphenylenoxyd verglichen und in Betreff des Schmelzpunktes und der Krystallform Uebereinstimmung gefunden. In reiner concentrirter Schwefelsäure lösen sich beide mit gelber Farbe und zeigen die Lösungen dieselbe intensiv grüne Fluorescenz. Wir haben ferner beide Körper in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydirt, und besitzen die Oxydationsprodukte dieselbe Krystallform, denselben Schmelzpunkt und dieselben Löslichkeitsverhältnisse. Wir fanden den Schmelzpunkt beider Körper bei  $173^{\circ}$ ; Merz und Weith geben  $173-174^{\circ}$  für das Carbodiphenylenoxyd aus Phenol, Wichelhaus und Salzmann für das Carbodiphenylenoxyd aus Euxanthon  $170-171^{\circ}$  an. Ihre Lösungen in concentrirter Schwefelsäure sind je nach den Concentrationsverhältnissen gelb bis gelbgrün und besitzen die gleiche intensive hellblaue Florescenz. Beide Oxydationsprodukte liefern mit Kali verschmolzen eine in farblosen Nadeln krystallisirende Säure, die die Eisenchloridreaktion der Salicylsäure besitzt, entsprechend den Beobachtungen von Merz und Weith.

Als Resultat unserer Untersuchungen ergibt sich, dass die von Wichelhaus und Salzmann für das Euxanthon aufgestellte Constitutionsformel auch unseren Beobachtungen entspricht, dass aber der Hauptbestandtheil des Reduktionsproduktes desselben aus demselben Methylendiphenylenoxyd besteht, welches Merz und Weith beschrieben haben.

#### Versuche zur Synthese des Euxanthon.

Wir haben versucht das Euxanthon synthetisch aus dem Carbodiphenylenoxyd zu erhalten. Zu diesem Zwecke haben wir letzteres mit rauchender Schwefelsäure behandelt und eine Sulfosäure erhalten,

welche nach der Analyse eines Barytsalzes eine Bisulfosäure ist. Beim Verschmelzen mit Kali gelang es uns aber bisher nicht, Euxanthon respektive Euxanthonssäure zu erhalten, welche nach Baeyer aus ersterem beim Schmelzen mit Kali entsteht. Wir erhielten als Produkt der Kalischmelze wesentlich Salicylsäure.

Wir sind eben damit beschäftigt, das Methylendiphenylenoxyd direkt als Ausgangsmaterial zu benutzen, und haben zu diesem Zweck dasselbe in die Bisulfosäure übergeführt, welche es vielleicht ermöglicht, zuerst die beiden Hydroxyle einzuführen und dann durch Oxydation Euxanthon zu erhalten.

#### Einwirkung von Ammoniak auf Euxanthon.

Die Schwierigkeit, Euxanthon mit Zinkstaub zu reduciren, veranlasste uns, zu versuchen, den Sauerstoff successive durch vorhergehendes Ersetzen von Stickstoff zu eliminiren. Beim Erhitzen von Euxanthon mit concentrirtem Ammoniak auf 180—200° wurde dasselbe theilweise angegriffen; das erhaltene Produkt enthält neben unveränderter Substanz einen in Salzsäure löslichen Körper, derselbe wird aus der sauren Lösung durch Alkalien als amorphes, rothbraunes Pulver niedergeschlagen, welches über 300° schmilzt; dasselbe ist ein Derivat des Euxanthon, welches ein Atom Stickstoff enthält. Wir haben es bisher nicht in genügender Menge erhalten, um es genauer zu untersuchen, beabsichtigen aber, dasselbe zum Gegenstand weiterer Versuche zu machen.

Genf, Universitätslaboratorium.

### 338. C. Söllscher: Ueber einige Homologe des Desoxybenzoïns und Benzophenons.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Im Anschluss an die Untersuchung von Herrn W. Mann über Methyl-desoxybenzoïn<sup>1)</sup> habe ich mit Hilfe desselben Verfahrens einige andere Homologe des Desoxybenzoïns dargestellt. Im Folgenden theile ich kurz die wesentlichsten Resultate mit und werde später im Anschluss an die Arbeit des Herrn Mann die Details der Untersuchung in Liebig's Annalen veröffentlichen.

Aethyl-desoxybenzoïn,  $C_6H_5 \cdot CH_2CO \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$ .

Das zur Darstellung dieses Körpers nöthige Aethylbenzol war durch Einwirkung von Chloräthyl und Chloraluminium auf siedendes

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1646.