

wenig untersuchte Säure wird von Herrn Holzer in meinem Laboratorium zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Das Chlorid der Säure hat Herr Holzer genau nach demselben Verfahren erhalten, welches zur Darstellung des Phtalylchlorids dient.

Genf, Universitätslaboratorium.

### 171. C. Graebe: Ueber eine mit dem Euxanthon isomere Verbindung.

(Eingegangen am 31. März.)

Die Veröffentlichungen von Hrn. G. Goldschmidt<sup>1)</sup> und Hrn. W. Perkin<sup>2)</sup> über Diphenylenketonoxyd (Carbonyldiphenyloxyd,  $\text{CO} \left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\rangle \text{O}$ ), veranlassen mich über einige Versuche kurz zu berichten, die ich in der Hoffnung angestellt hatte, Euxanthon synthetisch zu erhalten.

Ebrard und ich hatten, wie im vergangenen Jahre in diesen Berichten mitgeteilt wurde, versucht das Diphenylenketonoxyd<sup>3)</sup> mit Hülfe der Sulfosäuren in Euxanthon oder eine demselben ähnliche Substanz überzuführen. Da diese Versuche nicht das gewünschte Resultat gaben, habe ich später die Nitro- und Amidoderivate als Ausgangsmaterial gewählt.

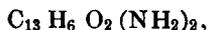
Wichelhaus und Salzmann hatten aus dem aus Euxanthon dargestellten Carbodiphenylenoxyd,  $\text{CO} \left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\rangle \text{O}$ , eine bei 260° schmelzende Binitroverbindung erhalten. Dieselbe entsteht auch aus dem aus

<sup>1)</sup> Monatshefte IV, 121.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 339.

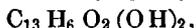
<sup>3)</sup> Das Diphenylenketonoxyd hatten Ebrard und ich nach der Methode von Merz und Weith, Behandeln von Phenol mit Chloraluminium und Oxydation des hierbei als Nebenprodukt entstehenden Methylendiphenyloxyds, dargestellt; ferner hatten wir geringe Mengen auch direkt aus Phenol beim Erhitzen mit Bleioxyd gewonnen. Um vielleicht zu einer besseren Darstellungsweise zu gelangen, hatte ich, ehe die schöne Methode von Goldschmidt und Perkin bekannt war, Hrn. Zinggeler veranlasst, das Verhalten der Gemische von Phenol und Cresol gegen Bleioxyd und Chloraluminium zu studiren. Die beste Ausbeute von Methylendiphenyloxyd wurde bei einem Gemenge von 2 Th. Phenol und 1 Th. Orthocresol erhalten. Reines aus Salicylsäure dargestelltes Phenol gab aber gleichfalls, wenn auch weniger, von der 13 Atome Kohlenstoff enthaltenden Verbindung.

Phenol oder aus Salicylsäure dargestellten Diphenylenketonoxyd. Mit Zinn und Salzsäure reducirt, wurde eine Biamidoverbindung,



gebildet, welche in gelben Nadeln krystallisirt und sublimirt, und mit Säuren krystallisirende Salze liefert.

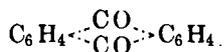
Ich habe vergeblich versucht, diese Base durch salpetrige Säure in eine Bioxyverbindung überzuführen. Es entstand ein gelbroth gefärbter, stickstoffreier Körper, der in Alkalien unlöslich ist. Beim Erhitzen der Base mit verdünnter Salzsäure auf 220—260° gelang aber die Umwandlung in ein Bioxydiphenylenketonoxyd,



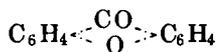
welches grosse Aehnlichkeit mit Euxanthon zeigt, aber nicht mit demselben identisch ist. Es krystallisirt aus Alkohol und Aether, worin es leicht löslich ist, in gelben Nadeln und liefert sublimirt Krystalle von derselben Form und von gelber Farbe. Diese Krystalle sind aber kleiner und weniger intensiv gefärbt als die des Euxanthon. Der Schmelzpunkt derselben liegt höher wie 330°, während Euxanthon bei 232° schmilzt. In Alkalien löst sich der neue Körper mit derselben gelben Farbe wie Euxanthon. Ich beabsichtige ihn des Vergleichs mit Euxanthon wegen genauer zu untersuchen. Gleichzeitig werde ich die synthetischen Versuche über Euxanthon in Gemeinschaft mit Hrn. Breithaupt, der mich bei diesen Versuchen unterstützt hat, fortsetzen.

Vielleicht gelingt es das Euxanthon aus der Monoxyverbindung ähnlich der Alizarindarstellung aus Oxyanthrachinon darzustellen. Ich habe constatirt, dass Diphenylenketonoxyd bei mässiger Einwirkung von Salpetersäure ein Mononitroderivat liefert, welches sich in ein Amidodiphenylenketonoxyd überführen lässt, das auch eine gelbe Farbe besitzt.

Dass die Amido- und Oxyderivate des Diphenylenketonoxys gefärbt sind, lässt es von Interesse erscheinen, die Derivate desselben mit denen des Anthrachinons zu vergleichen. Es liegen hier zwei Muttersubstanzen gefärbter Körper vor, welche, wie ein Vergleich der Formeln zeigt, eine gewisse Analogie in ihrer Constitution besitzen:



Anthrachinon



Diphenylenketonoxyd.

Die bisher dargestellten Derivate letzteren Körpers sind weniger intensiv gefärbt als die entsprechenden Anthrachinonderivate. Die Zahl der möglichen Isomeriefälle ist bei dem Diphenylenketonoxyd noch erheblicher. Es können 3 Monoderivate und 16 Biderivate existiren. Ob das Euxanthon, entsprechend der von den HHrn. Wichelhaus und Salzmann aufgestellten Formel, wirklich eine dieser Bioxyverbindungen ist, bleibt noch endgültig zu entscheiden.

Die angefangene Untersuchung über Euxanthon selbst habe ich mit Hrn. Breithaupt fortgesetzt. Wir haben eine grössere Anzahl Analysen von *Purée* und von *Jaune indien* ausgeführt. Alle von uns untersuchten Proben von *Jaune indien* (gereinigtem Farbstoff) enthielten neben den euxanthinsäuren Salzen freies Euxanthon und zwar um so mehr, je weniger rein die Farbe und um so geringer der Preis war. Zur Darstellung von Euxanthon eignet sich daher am besten die geringste Sorte von *Jaune indien*. Ausführlich werden wir unsere Analysen, die sich auch auf den Magnesium- und Calcium-Gehalt beziehen, später mittheilen. Ich führe hier nur zum Beweis des Gesagten folgende Zahlen an. Die Buchstaben bedeuten die Marken, mit denen die verschiedenen Sorten *Jaune indien* im Handel bezeichnet werden. Die betreffenden Proben waren von A. Le Franc in Paris bezogen.

	A	D	G
Preis per Kilo . . . . .	Frcs. 300	160	50
Freies Euxanthon . . . . .	11.5 pCt.	4.6 pCt.	29.5 pCt.
Gesamtmenge des erhaltenen Euxanths . . . . .	38.9 »	39 »	58 »

Im *Purée* (rohes *Jaune indien*) fanden wir in zwei Fällen kein Euxanthon, in drei anderen 3—3.8 pCt., während die Gesamtausbeute an Euxanthon 31—42 pCt. betrug.

Genf, Universitätslaboratorium.

## 172. R. Bindschedler: Ueber gemeinschaftliche Oxydation aromatischer Diamine und Monamine, ein Beitrag zur Kenntniss der Safranine.

(Eingegangen am 31. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Publikation des Hrn. R. Nietzki<sup>1)</sup> über die »Farbstoffe der Safraninreihe« veranlasst mich, darauf hinzuweisen, dass demnächst eine ausführliche Abhandlung über denselben Gegenstand unter obigem Titel in den *Annalen der Chemie* zum Abdruck gelangen wird.

Für heute erlaube ich mir der Gesellschaft aus dem Inhalt derselben kurz folgende Thatsachen mitzutheilen:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 464.