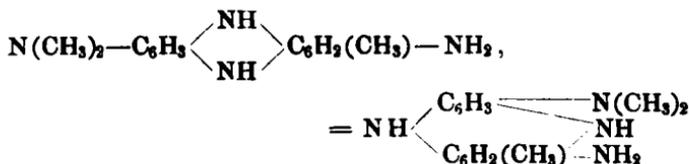


einer Amidogruppe des Toluylendiaminrestes in Parastellung tritt <sup>1)</sup>, so ergibt sich hieraus für das andere Stickstoffatom des Diamins die *o*-Stellung zum Nitrosostickstoff, und es ist andererseits im Nitrosodimethylanilinrest die *o*-Stellung zu jenem nicht besetzt, also mit Leichtigkeit zugänglich.

Dem Leukotoluylenroth kommt sonach die Formel zu:



Die Analogie dieser Constitutionsformel mit derjenigen des Leukomethylenblaus, Leukothionins etc. ist eine frappante. Wie man sieht, wird die Rolle, welche der Schwefel in der Methylenblaugruppe spielt, bei den Leukoverbindungen der Farbstoffe der Toluylenrothgruppe von einer Imidogruppe übernommen.

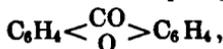
Die erlangten Resultate sind nach verschiedenen Richtungen hin von grösserer Bedeutung. Insbesondere ist, da das Toluylenroth in der nächsten Beziehung zu den Safraninen steht, kaum mehr zweifelhaft, dass letztere auch Phenazinderivate sind. Man vergleiche die im folgenden Hefte dieser Berichte erscheinende Mittheilung.

Heidelberg, den 7. October 1886.

### 555. C. Graebe und A. Feer: Ueber die Euxanthongruppe.

(Eingegangen am 11. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch eine von E. Spiegler<sup>2)</sup> im Laboratorium von V. Meyer ausgeführte Untersuchung war die frühere Ansicht, dass das Euxanthon wie dessen Muttersubstanz das Diphenylenketonoxyd,

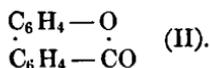


als Ketone anzusehen seien, in Frage gestellt. Da diese Körper sich weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin verbinden, so fassten

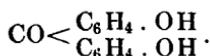
<sup>1)</sup> Vgl. R. Nietzki, diese Ber. XVI, 464; R. Möhlau, daselbst XVI, 2845; ferner z. B. Nietzki, »Organische Farbstoffe«, Trewendt, Breslau, S. 110.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 807.

Spiegler wie V. Meyer dieselben als Lactone auf und stellten obiger älteren Formel die folgende gegenüber:



Während nun dieselbe dem indifferenten Verhalten gegen die für Ketone charakteristische Reagentien Rechnung trägt, schien sie uns weniger gut mit den sonstigen Eigenschaften der Euxanthongruppe in Einklang zu stehen. Die ältere Formel erklärt besser das Verhalten gegen Jodwasserstoff und Zinkstaub sowie gegen Kalihydrat. Gleichzeitig mit Versuchen über Synthese des Euxanthons hatten wir uns mit der Frage nach der Constitution dieses Körpers von Neuem befasst. Uns schien es vor Allem wichtig, das Verhalten gegen Kalihydrat zu verfolgen. Merz und Weith haben gefunden, dass das Diphenylenketonoxyd beim Schmelzen mit Kali in Phenol und Salicylsäure zerfällt und nahmen an, dass hierbei Phenylsalicylsäure als Zwischenproduct auftrate. Dieses Zwischenproduct ist später von R. Richter<sup>1)</sup> untersucht worden, der zum Resultat kam, dass das Diphenylenketonoxyd durch mässiges Schmelzen mit Kali in Dioxybenzophenon oder, wie er es nennt, Carbonyldioxydiphenyl übergehe:

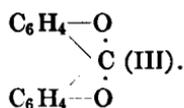


Wir hatten bei der Wiederaufnahme der Untersuchung über Euxanthon die Arbeit von Richter anfangs übersehen und haben dieses Zwischenproduct gleichfalls untersucht, wobei wir zu demselben Resultat gelangten. Durch die aus diesem Körper und dessen Aether mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin entstehenden Verbindungen konnten wir diese Ansicht besser begründen. Der Uebergang von Diphenylenketonoxyd in ein Dioxybenzophenon ist nun bei den bisherigen Discussionen über die Constitution der Euxanthongruppe nicht genügend berücksichtigt worden, denn durch diese Thatsache ist wohl die Lactonformel als ausgeschlossen anzusehen. Ein Körper, der obiger Formel II entsprechend zusammengesetzt ist, müsste in eine Oxydiphenylcarbonsäure übergehen. Aus den Versuchen von Richter sowie aus den unserigen folgt, dass die aus dem Diphenylenketonoxyd durch Wasseraufnahme entstehende Verbindung  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$  kein Carboxyl enthalten kann, sondern dass zwei Hydroxyle anzunehmen sind. Aus dem unten angeführten Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin ist ferner die Folgerung zu ziehen, dass das dritte Sauerstoffatom ein Ketonsauerstoff sei. Es bleibt dann keine andere Möglichkeit übrig, als den Körper  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$  als Dioxybenzophenon

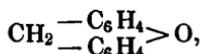
<sup>1)</sup> Journ. für pract. Chemie 28, 273.

aufzufassen und zwar müssen entsprechend der Bildung aus Salicylsäure und dem Zerfallen bei energischem Schmelzen mit Kalihydrat die beiden Hydroxyle sich in der Orthostellung befinden.

Um nun mit der Thatsache, dass das Diphenylenketonoxyd in Dioxybenzophenon übergeht, die mangelnde Verbindungsfähigkeit mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin in Einklang zu bringen, liesse sich vielleicht für das erstere noch folgende Formel in Betracht ziehen:



Freilich würde diese Formel weniger gut den Uebergang in Diphenylenmethanoxyd,



beim Erhitzen mit Zinkstaub erklären; doch ist sie wohl von vornherein nicht sofort zurückzuweisen. Im Allgemeinen scheint uns jedoch die ältere Formel für das Diphenylenketonoxyd die wahrscheinlichere zu sein und es läge hier ein interessantes Beispiel über den Einfluss des zweiten Sauerstoffatoms auf den Charakter der Ketongruppe vor.

Die einzige Thatsache, die schwer mit der älteren, sowie mit der dritten Formel in Einklang zu bringen ist, betrifft die von R. Richter aufgefundenene Bildung des Diphenylenketonoxyd aus orthophenylbenzoesäurem Natron und Phosphoroxchlorid und führt auch V. Meyer diese Beobachtung zu Gunsten der Lactonformel an. Es scheint uns, da diese Bildung mit dem sonstigen Verhalten nicht in Einklang steht und über dieselbe nur eine ganz kurze Angabe vorliegt, dass sie, um entscheidend zu sein, eingehender untersucht werden müsse.

Orthodioxybenzophenon,  $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH})_2$ . R. Richter hat diese Verbindung durch gemässigtetes Schmelzen des Diphenylenketonoxyds mit Kali erhalten. Wir hatten sie durch Erhitzen von 1 Theil dieses Oxyds mit 2 Theilen Kalihydrat und 2 Theilen Alkohol während 3—4 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf  $180^\circ$  dargestellt. In den Röhren hat sich ein Theil des gebildeten Kalisalzes in Krystallen abgesetzt. Die Dioxyverbindung wird, durch eine Säure in Freiheit gesetzt, als Oel gefällt, welches nur schwierig fest wird. Den Angaben von Richter haben wir hinzuzufügen, dass sie bei  $330\text{—}340^\circ$  destillirt, dass dabei aber ein Theil unter Wasserabspaltung in Diphenylenketonoxyd zurück verwandelt wird. Deshalb war es auch nicht möglich, die Dampfdichte zu bestimmen. Abweichend von Richter haben wir gefunden, dass das Kaliumsalz zwei Atome Metall enthält. Man gewinnt es direct wie oben angegeben, oder durch Versetzen einer alkoholischen Lösung der freien Verbindung mit alkoholischem

Kali. Das Salz ist im Wasser sehr leicht, ziemlich gut in Alkohol und nicht in Aether löslich.

Gefunden wurde 25.9 und 26.4 pCt. K, während die Formel  $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OK})_2$  26.46 pCt. verlangt. Obwohl das Dioxybenzophenon sich in kohlensaurem Kali löst, wird es durch überschüssige Kohlensäure aus der alkalischen Lösung wieder ausgeschieden. Durch die meisten Metallsalze wird die Lösung des Kaliumsalzes gefällt und es bilden sich gelbgefärbte Niederschläge.

Das Dioxybenzophenon wird sowohl durch Phenylhydrazin wie durch Hydroxylamin in stickstoffhaltige Producte verwandelt. Dasselbe in alkoholischer Lösung mehrere Stunden mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbad erwärmt, lieferte ein Product, welches auf Wasserzusatz sich zuerst ölig ausschied, durch Krystallisiren in Form von farblosen Blättchen erhalten werden können, die bei  $152^\circ$  schmelzen und sich in Kali ohne Färbung lösen.

Die Stickstoffbestimmung entspricht der Formel,  $(\text{C}_6\text{H}_4.\text{O.H})_2\text{C} = \text{N} - \text{NHC}_6\text{H}_5$ :

	Berechnet	Gefunden
N	9.1	8.8 pCt.

Ebenso leicht wird die Verbindung mit Hydroxylamin gebildet. Es wurde das oben erwähnte Kaliumsalz mit etwas überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin in verdünntem Alkohol 2—3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde die Lösung sauer gemacht. Beim Erkalten schieden sich lange weisse Nadeln aus, die stickstoffhaltig sind und bei  $99^\circ$  schmelzen.

Den schon von Richter beschriebenen Methyläther  $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$  haben wir durch zweistündiges Erhitzen des krystallisirten Kaliumsalzes mit Jodmethyl auf  $100^\circ$  dargestellt. Den Schmelzpunkt fanden wir bei  $104^\circ$  statt bei  $98^\circ$ . Die Zusammensetzung entspricht obiger Formel (gefunden C = 74.5 und H = 5.9, während die Rechnung 74.4 und 5.74 pCt. ergibt). Richter hat schon angeführt, dass dieser Aether durch Kochen mit Natronlauge nicht zersetzt wird, wir haben gefunden, dass selbst beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf  $150^\circ$  keine Veränderung eintritt.

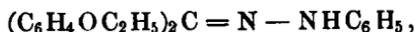
In wässerig-alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin erwärmt, entsteht eine gut krystallisirende und bei  $188^\circ$  schmelzende Verbindung, deren Stickstoffgehalt der Formel eines Acetoxims  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2\text{C} = \text{N}.\text{OH}$  entspricht.

	Berechnet	Gefunden
N	5.46	5.55 pCt.

Der Aethyläther,  $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , wurde wie der Methyläther dargestellt. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln und schmilzt bei  $109^\circ$ .

	Berechnet	Gefunden
C	75.5	75.6 pCt.
H	6.6	6.8

Gegen Alkalien ist er ebenso beständig wie der Methyläther. Er liefert mit Hydroxylamin gleichfalls eine stickstoffhaltige Verbindung. Wird der Aether mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad erwärmt, so tritt keine Reaction ein. Erhitzt man aber beide Körper bis auf  $200^\circ$ , so entwickeln sich Wasserdämpfe und man erhält einen stickstoffhaltigen Körper, dem die Formel



zukommt.

	Berechnet	Gefunden
C	76.8	76.2 pCt.
H	6.4	6.5
N	7.8	7.5

Aus verdünntem Alkohol erhält man ihn in Blättchen, die bei  $114^\circ$  schmelzen.

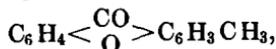
Die Acetylverbindung  $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4.\text{OCOCH}_3)_2$  stellten wir durch Erhitzen des Dioxybenzophenons mit Chloracetyl am aufsteigenden Kühler dar. Den Schmelzpunkt fanden wir bei  $96^\circ$ , während Richter  $83^\circ$  angiebt. Wir führen die Analyse gleichfalls hier an, weil sie zeigt, wie schon Richter fand, dass zwei Acetylyle eingetreten sind, der Körper,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$ , also zwei Hydroxyle enthalten muss.

	Berechnet	Gefunden
C	68.45	68.57 pCt.
H	4.69	4.70

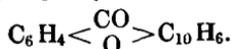
Das zu unseren Versuchen benutzte Diphenylenketonoxyd hatten wir theils nach Perkin, theils nach Seifert<sup>1)</sup> dargestellt. Die Methode des letzteren, längeres Erhitzen des Phenylsalicylats bis zum Sieden und nachheriges Destilliren gewährt den Vortheil, dass sie die Anwendung des theueren Essigsäureanhydrids unnöthig macht. Letztere besitzt nun auch in theoretischer Beziehung noch ein weiteres Interesse. Seifert nahm in seiner Arbeit an, dass vermuthlich Salicylid als Zwischenproduct auftrete, dass also das aus dem Phenol stammende Phenyl nicht an der Reaction theilnehme. Diese Annahme war auch dem ganzen Verlauf der Reaction nach die natürlichste. Als wir aber denselben Versuch mit den Salicylsäureäthern von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chemie 31, 478.

sowie von Parakresol ausführten, zeigte es sich, dass hierbei neue Verbindungen entstehen, an deren Bildung die Naphtyle resp. das Kresyl theilnehmen. Aus Parakresol bildet sich ein Methylphenylenketonoxyd, das Toluylphenylenketonoxyd,



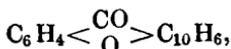
welches bei 105° schmilzt und sich sehr leicht in heissem, weniger in kaltem Alkohol löst. Beim Erhitzen des salicylsauren  $\alpha$ -Naphtoläthers tritt das  $\alpha$ -Naphtylenphenylenketonoxyd auf,



Daselbe ist in kaltem Alkohol wenig, besser in heissem und sehr leicht in heissem Toluol löslich. Es bildet farblose Krystalle, die bei 155° schmelzen. Vermuthlich nimmt das Carbonyl im Naphtalin die dem Sauerstoff benachbarte  $\beta$ -Stellung ein. Es bildet mit Pikrinsäure eine gelbrothe Verbindung. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2$	Gefunden
C 82.76	82.45 pCt.
H 4.07	4.14 »

Aus salicylsaurem  $\beta$ -Naphtyl entsteht das  $\beta$ -Naphtylenphenylenketonoxyd,



welches in Nadeln krystallisirt und bei 140° schmilzt. Die Analyse entspricht der gegebenen Formel. Gefunden Kohlenstoff 82.50 und Wasserstoff 4.21 pCt. Die Stellung des Carbonyls bleibt noch zu entscheiden, da es ebenso gut in eine  $\alpha$ - wie in eine  $\beta$ -Stellung eintreten kann.

Im hiesigen Laboratorium sollen die angeführten Ketonoxycide in ähnlicher Weise wie oben für das Diphenylenketonoxyd angegeben ist, untersucht werden, um für alle diese Körper zur Feststellung der Constitution zu gelangen.

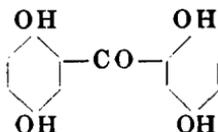
Das Zerfallen der genannten Aether der Salicylsäure erfolgt genau wie es Seifert für das Phenylsalicylat angegeben hat. Es entweicht Kohlensäure und destillirt dabei eine grosse Menge der Phenole. Während nun bei dem Phenylsalicylat nur Phenol auftritt, erhält man bei den drei angeführten Aethern immer ein Gemisch von Phenol mit dem zur Darstellung des Aethers benutzten Phenol. Die Salicylsäure-Naphtyläther liefern also Gemenge von Phenol mit den Naphtolen. Vergleicht man die Formel der Aether mit denjenigen der daraus entstehenden Verbindungen,



so sollten sich die letzteren nur durch Wasserabspaltung bilden. An Stelle von Wasser destilliren aber die Phenole und es entwickelt sich Kohlensäure. Vielleicht ist der Vorgang so zu erklären, dass durch das sich bildende Wasser bei der hohen über 300° liegenden Temperatur noch unveränderter Aether so gespalten wird, dass Kohlensäure und Phenole auftreten. Durch Anwendung der Seifert'schen Methode auf die Aether der Salicylsäure mit verschiedenen Phenolen lässt sich also die Gruppe dieser Ketonoxyde erheblich vergrössern. Seifert hat sich die Anwendung seiner Methode auf andere Oxy- und Amidosäuren vorbehalten und werden auch in dieser Weise neue ähnliche Körper zu erhalten sein.

#### Euxanthonsäure.

Baeyer hat bekanntlich das Euxanthon durch gelindes Schmelzen mit Kali in Euxanthonsäure verwandelt. Dieselbe muss nun, da das Euxanthon Dioxydiphenylketonoxyd ist, einem Tetraoxybenzophenon entsprechen. In dieser Weise hat sie schon Baeyer aufgefasst zwar auf Grund der Zusammensetzung des Bleisalzes. Eine weitere Bestätigung liefert eine von uns erhaltene Acetylverbindung. Da durch stärkeres Schmelzen mit Kali die Euxanthonsäure in Hydrochinon verwandelt wird, so ist ihre Constitution vollkommen festgestellt und zwar entsprechend folgender Formel:



Durch Erhitzen mit 4 Molekülen Kalihydrat und überschüssigem Jodmethyl haben wir einen Aether erhalten, der freilich sich bisher nicht krystallisiren liess, aber mit Hydroxylamin einen stickstoffhaltigen festen Körper liefert. Diese Verbindungen sollen später beschrieben werden.

Die Versuche Euxanthon synthetisch zu erhalten haben bisher nur zu zwei Isomeren geführt. Aus dem Diphenylketonoxyd erhielt der Eine von uns durch Einführung zweier Hydroxyle ein Isoeuxanthon und von Bistrzycki und Kostanecki wurde ein zweites durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf  $\beta$ -Resorcylnsäure dargestellt.

Eine Reihe von Versuchen, zu denen Hydrochinoncarbonsäure als Ausgangsmaterial diente, hat nicht zu dem gewünschten Resultat, Euxanthon zu erhalten, geführt. Ebenso haben wir bisher vergeblich

erstrebt durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Chinon oder Hydrochinonmethyläther zu Körpern zu gelangen, die sich in Euxanthon überführen lassen. Die Methode, welche die Synthese des Euxanthons möglich macht, bleibt also noch zu suchen.

Genf. Universitätslaboratorium.

### 556. Hermann Hecht: Ueber die Einwirkung von Monaminen auf Citronensäure.

(Eingegangen am 12. October.)

[Aus dem Berliner Univ.-Labor. I. No. DCLXIV.]

Die Amide der Citronensäure erleiden, wie A. Behrmann und A. Hofmann<sup>1)</sup> gezeigt haben, unter der Einwirkung der Schwefelsäure eigenthümliche Umsetzungen. Auf Anregung des Herrn Prof. A. W. Hofmann habe ich deshalb einige substituirte Citronensäureamide dargestellt, die ich im Nachfolgenden beschreibe und später ebenfalls auf ihr Verhalten gegen Schwefelsäure zu untersuchen gedenke.

#### I. Methylamin.

Eine concentrirte Lösung des Citronensäure-Methyläthers in absolutem Alkohol wird mit einer möglichst starken Methylaminlösung übergossen und über Schwefelsäure gestellt. Es scheiden sich nach einigen Tagen schöne, weisse Prismen aus, die einmal aus Alkohol umkrystallisirt, Citrotrimethylamid,  $C_6H_5O_4(NHCH_3)_3$  repräsentiren:

Theorie für $C_9H_{17}N_3O_4$	Versuch		
	I.	II.	III.
C 46.75	46.87	—	46.71 pCt.
H 7.35	7.42	—	7.50 »
N 18.18	—	17.86	— »

Das Citrotrimethylamid schmilzt bei  $124^\circ$ , löst sich sehr leicht schon in kaltem Wasser und wird durch Alkalien oder Salzsäure in der Hitze nicht merklich verändert.

In der Mutterlauge des Citramids haben Hofmann und Behrmann die Diaminsäure  $C_6H_5O_4(OH)(NH_2)_2$  und die Monaminsäure  $C_6H_5O_4(OH)_2(NH_2)$  aufgefunden; mir gelang es leider nicht, die ent-

<sup>1)</sup> Sitzungsberichte d. Acad. d. Wissenschaften zu Berlin 1884, Heft 46.