

275. C. Graebe: Synthese des Euxanthons.

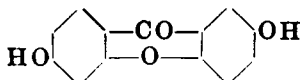
(Eingegangen am 31. Mai.)

Versuche das Euxanthon synthetisch zu erhalten, hatten bisher nur zur Auffindung isomerer Verbindungen geführt. Aus dem Diphenylketonoxyd hatte ich vor mehreren Jahren ein Dioxyderivat gewonnen, welches nicht mit Euxanthon identisch ist. Dieselbe Verbindung hat kürzlich Arbenz in meinem Laboratorium aus Phenylsalicylsäure dargestellt. A. Bistrzycki und St. v. Kostanecki hatten aus β -Resorcylocarbonsäure ein zweites Isoeuxanthon erhalten. Eine grössere Anzahl von Versuchen, die Feer und ich angestellt hatten, um vom Hydrochinon oder der Hydrochinoncarbonsäure ausgehend zum Euxanthon zu gelangen, waren resultatlos geblieben.

Bei der Wiederaufnahme meiner Versuche legte ich mir nun die Frage vor, ob im Euxanthon nicht vielleicht die beiden Hydroxyle eine verschiedene Stellung einnehmen. Es würde dies die Bildung der Styphninsäure einerseits, sowie die des Hydrochinons andererseits aus Euxanthon erklären. Ich habe nun zuerst die Versuche Erdmann's wiederholt und gefunden, dass seine Oxy pikrinsäure vollkommen mit Trinitroresorcin übereinstimmt. Baeyer hatte beobachtet, dass beim Schmelzen des Euxanths mit Aetzkali Hydrochinon auftritt. Ich habe gefunden, dass gleichzeitig hierbei auch Resorcin und zwar annähernd in gleicher Menge entsteht. Es hat mich dies veranlasst zu versuchen durch Combination von Resorcin und Hydrochinoncarbonsäure oder von Hydrochinon und Resorcincarbonsäure zum Euxanthon zu gelangen, doch waren die Resultate erfolglos. Dagegen ist mir jetzt die Synthese geglückt und zwar durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf ein Gemenge von β -Resorcyssäure und Hydrochinoncarbonsäure und Destillation des entstandenen Products. Diese Bildung des Euxanths entspricht also der Darstellung von Diphenylketonoxyd aus Salicylsäure nach Perkin.

Das künstliche Euxanthon ist vollkommen identisch mit dem aus jaune indien und unterscheidet sich von dem Isoeuxanthon aus Resorcyssäure durch die charakteristischen Farbenreactionen, die man beim Behandeln desselben mit Natriumamalgam und beim Auflösen des Reductionsproducts in Schwefelsäure erhält. Um beide Körper noch genauer zu unterscheiden, habe ich die Acetylivate dargestellt und auch da hat sich ergeben, dass die aus einem Gemenge von β -Resorcyssäure und Hydrochinoncarbonsäure gewonnene Verbindung zweifellos Euxanthon ist. Die Details meiner Versuche werde ich in einer Arbeit über die Euxanthongruppe, welche ich für Liebigs Annalen zusammenstelle, mittheilen.

Aus den angeführten Thatsachen ergibt sich folgende aufgelöste Formel für Euxanthon:



Genf. Universitäts-Laboratorium.

276. B. Leuckart und W. Holtzapfel:
Ueber Azobenzolacetessigsäureamid.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Azobenzolacetessigsäureäthyläther ¹⁾ unter starker Abkühlung einen Strom von Ammoniakgas, so scheiden sich nach einiger Zeit hellgelbe Nadeln ab, und bald darauf erstarrt die Masse zu einem dicken, gelben Krystallbrei. Die Krystalle können durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein gewonnen werden. Die Nadeln schmelzen bei 144.5°.

Die Analysen führten zu folgenden Werthen:

I. 0.1582 g gaben 28.7 ccm Stickstoff bei 19° und 756.5 mm Druck.

II. 0.1665 g gaben 30.1 ccm Stickstoff bei 14° und 743 mm Druck.

III. 0.155 g gaben 27.8 ccm Stickstoff bei 16° und 742 mm Druck.

IV. 0.177 g gaben 0.381 g Kohlensäure und 0.095 g Wasser.

V. 0.2125 g gaben 0.455 g Kohlensäure und 0.112 g Wasser.

VI. 0.145 g gaben 0.3095 g Kohlensäure und 0.0765 g Wasser.

Berechnet	Gefunden					
für C ₁₀ H ₁₁ O ₂ N ₃	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C 58.53	—	—	—	58.70	58.35	58.21 pCt.
H 5.36	—	—	—	5.86	5.83	5.87 »
N 20.47	20.76	20.77	20.52	—	—	— »

Diese Werthe stimmen nun auf das Amid der Azobenzolacetessigsäure, doch war die Wahrscheinlichkeit, dass in diesen Nadeln das Amid der betreffenden Säure vorlag, durch das Verhalten dieses Körpers so stark in Frage gestellt, dass ein Urtheil über die Constitution desselben nicht allein auf diesen Werthen begründet werden konnte. Die Krystalle waren in Aether und heissem Alkohol leicht löslich, ebenso wurden sie durch Kalilauge zum Theil schon in der Kälte, vollständig nach geringem Erwärmen aufgenommen.

Beim Erkalten der Lösung oder beim Ansäuern derselben mit

¹⁾ V. Meyer, diese Berichte XXI, 11.