

166. C. Graebe und A. Eichengrün: Ueber Oxyketonfarbstoffe und ein neues Dioxyxanthon.

(Eingegangen am 1. April.)

Dass ein einziges Carbonyl schon im Stande ist, das Gefärbtsein aromatischer Verbindungen zu bedingen, geht aus der Thatsache hervor, dass verschiedene Oxybenzophenone wie Benzobrenzkatechin, das aus Xanthon entstehende Dioxybenzophenon, das Salicylresorcin und die Euxanthonensäure deutlich gelb gefärbt sind und meist intensiv gelb gefärbte Salze liefern. Vor zwei Jahren hat die Bad. Anilin- und Soda-Fabrik¹⁾ durch ihre Patente auf Beizen färbende Oxyketonfarbstoffe gezeigt, dass sich mit Hülfe der Pyrogallussäure oder Gallussäure Oxyketone erhalten lassen, welche in ähnlicher Weise Verwendung finden wie Alizarin. Mit der gütigen Erlaubniss der genannten Fabrik unternahmen wir die Untersuchung einiger dieser Farbstoffe, um namentlich einerseits ihren Gesamtcharakter mit dem der Anthrachinonderivate zu vergleichen und um vor Allem zu ermitteln, ob Beziehungen zur Euxanthongruppe bei einigen derselben vorhanden sind.

Wir haben bisher nur drei von den fünfzehn in den Patenten angeführten Farbstoffen untersucht:

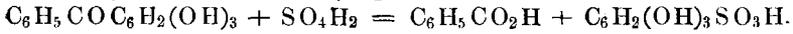
1. Das Trioxybenzophenon aus Benzoësäure und Pyrogallol, welches unter dem Namen Alizarin gelb in den Handel kommt.
2. Das Tetraoxybenzophenon aus Salicylsäure und Pyrogallol.
3. Das Tetraoxyphenylnaphtylketon aus Gallussäure und Naphtol, dessen Handelsbezeichnung Alizarin W. ist.

Die Analysen dieser Farbstoffe selbst wie der Aether bestätigen vollkommen die von der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik aufgestellten Formeln. Dass Ketone vorliegen, geht aus der Bildung der Acetoxime und Hydrazone hervor, welche wir am leichtesten aus den Acetylverbindungen erhalten haben.

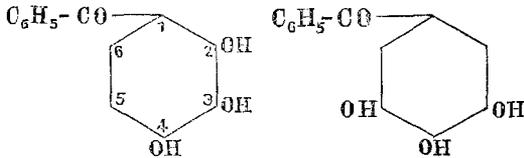
Von den Salzen lassen sich am besten diejenigen darstellen, welche nur 1 Aequ. Metall enthalten. In Betreff der Aetherbildung fanden wir dieselbe Erscheinung, wie sie bei einigen höher hydroxylierten Anthrachinonen beobachtet wurde, dass sich nur schwierig alle Hydroxylwasserstoffe durch Methyl oder Aethyl ersetzen lassen. Aus Trioxybenzophenon erhielten wir je nach den Versuchsbedingungen den Monomethyl- oder den Dimethyläther. Letzterer löst sich nur schwierig in der Kälte in Natronlauge. Dagegen liefert er ein schön krystallisirendes Acetylderivat, dessen Zusammensetzung der Formel, $C_6H_5CO C_6H_2(OCH_3)_2OCOCH_3$, entspricht, wodurch gleichfalls das Vorhandensein von drei Hydroxylen bestätigt wird.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3, 43 und 188.

Charakteristisch für obige Ketonfarbstoffe ist die Spaltung durch Schwefelsäure. Durch concentrirte Schwefelsäure erfolgt dieselbe schon in kurzer Zeit bei Wasserbadtemperatur oder durch Schwefelsäure, die mit etwas Wasser verdünnt ist, bei 130—140°. Es wurde aus Tri- und Tetraoxybenzophenon einerseits Benzoësäure und Salicylsäure andererseits Pyrogallolsulfonsäure erhalten

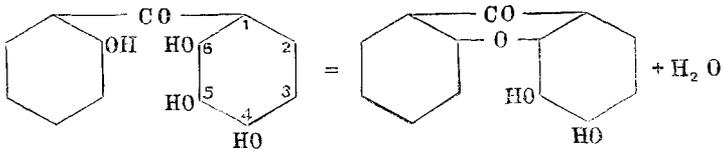


In Betreff der Constitution dieser Farbstoffe bleibt noch die Frage zu beantworten, in welche relative Stelle das Carbonyl in das Pyrogallol eintritt und zwar bleibt die Wahl zwischen zwei Formeln. Die Hydroxyle im Trioxybenzophenon und die drei vom Pyrogallol herkommenden im Tetraoxybenzophenon können die Stellungen 2, 3, 4 oder 3, 4, 5 einnehmen.

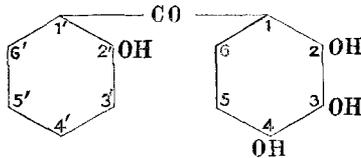


Für das Trioxybenzophenon ist es uns bisher nicht gelungen, diese Frage experimentell bestimmt zu entscheiden. Doch halten wir die erste Formel für die wahrscheinlichere, da in dem aus Salicylsäure und Pyrogallol entstehenden Farbstoff die drei Hydroxyle die Stellung 2, 3, 4 einnehmen und da ferner die erste Formel besser wie die zweite erklärt, dass ein Hydroxyl wesentlich saurere Eigenschaften besitzt wie die beiden andern.

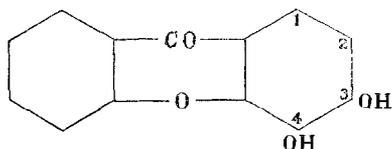
Dass in dem Tetraoxybenzophenon das Carbonyl in das Pyrogallol in eine dem einen Hydroxyl benachbarte Stellung eintritt, geht aus dem Uebergang dieses Körpers in ein Xanthonderivat hervor. Dabei darf man wohl die Stellungen 2, 3, 4 mit 4, 5, 6 als identisch ansehen.



Das Tetraoxybenzophenon aus Salicylsäure und Pyrogallol kann man demnach, um es von den Isomeren zu unterscheiden, als 2, 3, 4, 2' Tetraoxybenzophenon bezeichnen.



3, 4-Dioxyxanthon,



Für dieses neue Isomere des Euxanthon wählen wir die Benennung 3, 4-Dioxyxanthon, welche derjenigen entspricht, die der eine von uns allgemein für die Xanthonderivate ¹⁾ angenommen hat. Wir haben dieses Dioxyxanthon aus dem Tetraoxybenzophenon am Besten durch Erhitzen mit Wasser auf 180—220° erhalten. Die Umwandlung erfolgt dann fast quantitativ. Durch Erhitzen in trockenem Zustande im offenen Gefäß oder auch um die Luft abzuschliessen im geschlossenen Rohr wurde auch Dioxyxanthon gebildet, doch verlief die Reaction nicht so glatt. Auffallender Weise geht das Tetraoxybenzophenon nicht beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100° in das Xanthonderivat über, während unter diesen Bedingungen die isomere Euxanthonensäure in Euxanthon verwandelt wird. Dass gerade beim Erhitzen mit Wasser die Wasserabspaltung so leicht erfolgt, ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass nur bei der in Lösung gegangenen Substanz die beiden Benzolkerne leicht eine solche relative Stellung einnehmen, dass die Ringbildung eintreten kann.

Das 3, 4-Dioxyxanthon wird aus seiner alkalischen Lösung als nur schwach gelb gefärbter Niederschlag erhalten, der aus mikroskopischen Nadeln besteht, aus verdünntem Alkohol erhält man es gleichfalls in hellgelben Nadeln. Diese Krystalle enthalten drei Moleküle Krystallwasser, welche bei 100° leicht weggehen. Es schmilzt wie Euxanthon bei 240° und sublimirt weniger leicht wie letzteres in nur schwach gefärbten Nadeln. Seine Lösungen in Alkalien sind aber intensiver gefärbt wie die des Euxanthon, und zwar blutroth. In Alkohol ist es leicht und nur sehr wenig in Wasser löslich. Durch Essigsäureanhydrid wurde ein bei 161° schmelzendes Acetylderivat erhalten, welches der Formel $C_{13}H_6O_2(OCH_3CO)_2$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Beim Erhitzen dieses neuen Isoeuxanthon mit Zinkstaub bildete sich wie beim Euxanthon nur sehr wenig Reductionsproduct. Aus Alkohol krystallisirt wurden Blättchen erhalten, die etwas über 90° schmolzen, sich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz in Schwefelsäure lösen, also wohl als Diphenylenmethanoxyd angesehen werden dürfen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 254, 267.

Mit Thonerde gebeizte Baumwolle wurde gelb gefärbt. Der Eisenlack ist grauschwarz.

Zwei Bromderivate dieses Dioxyxanthon haben wir direct aus dem Tetraoxybenzophenon durch Erwärmen mit Brom in Eisessig erhalten und zwar ein Bromdioxyxanthon $C_{13}H_7O_4Br$ und ein Tribromderivat $C_{13}H_5Br_3O_4$. In der Kälte entstand dagegen ein Bromtetraoxybenzophenon.

Alle diese Derivate sollen in Kürze in einer ausführlichen Abhandlung genauer beschrieben werden, in welcher wir auch unsere Beobachtungen über Brom- und Nitroderivate des Trioxybenzophenons sowie über das Tetraoxyphenylnaphtylketon mittheilen werden.

Genf. Universitätslaboratorium.

167. Richard Meyer: Zur Geschichte des Cymols.

(Eingegangen am 23. März.)

Im IV. Hefte dieser Berichte (S. 439) hat O. Widman eine höchst interessante Abhandlung über die Constitution des Cymols veröffentlicht, in welcher er die älteren Angaben über die Synthese des *p*-Propyl- und des *p-i*-Propyltoluols in sehr wesentlichen Punkten berichtigt.

Obwohl meine Untersuchungen über Hydroxylierung durch directe Oxydation die Frage nach der Constitution des Cymols nur gestreift haben, bin ich doch in der Nothlage, zur Sache das Wort zu nehmen, weil Widman, dessen Arbeiten sonst stets Bestätigungen und Erweiterungen meiner eigenen Beobachtungen brachten, meine Arbeiten ohne jeden Anlass in die Frage hineingezogen hat. Nach seinen Ausführungen muss jeder ferner stehende Leser den Eindruck gewinnen, ich hätte die früheren Arbeiten wiederholt, um sie zu controliren, und sie bestätigt. Nun habe ich aber von älteren Synthesen nur diejenige des *i*-Propyltoluols nach Jacobsen wiederholt, aber nur, weil ich den Körper für meine Untersuchung brauchte. Ich habe nie versucht, die Richtigkeit von Jacobsen's Angaben zu prüfen, da ich keine Ursache hatte, an ihnen zu zweifeln. Den Kohlenwasserstoff habe ich überhaupt niemals in reinem Zustande darzustellen versucht, ebensowenig Sulfamide desselben, deren Schmelzpunkt ich bestimmen und mit Jacobsen's Angaben hätte vergleichen können, wie es nach Widman den Anschein hat. Nur ein Baryumsalz der *p-i*-Propyltoluol-sulfosäure habe ich analysirt und fand allerdings, in Uebereinstimmung mit Jacobsen, darin 1 Mol. H_2O . Nach Widman enthält es 3 H_2O .