

d. J. den Rechnungsabschluss für das Jahr 1903 genehmigt und die Vertheilung einer Dividende von 1½ pCt. an die Geschäftstheilhaber beschlossen hat. Am 19. Mai hat darauf eine Gesellschafter-Versammlung der Hofmann-Haus-Gesellschaft stattgefunden, in welcher, den Statuten entsprechend, die Neuwahl des Curatoriums vorgenommen worden ist. Als Mitglieder des Curatoriums wurden die folgenden, sämmtlich auch der Deutschen chemischen Gesellschaft als Mitglieder angehörnden Herren gewählt: C. A. von Martius (Berlin), G. Kraemer (Berlin), H. Brunck (Ludwigshafen), L. Darmstädter (Berlin), F. Oppenheim (Berlin), L. Gans (Frankfurt a. M.).

Der Vorsitzende:
E. Buchner.

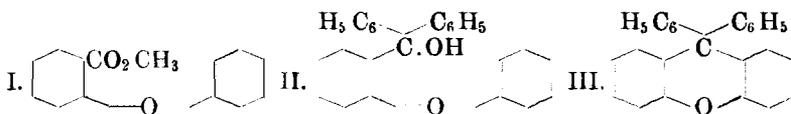
Der Schriftführer:
W. Will.

Mittheilungen.

353. Fritz Ullmann und Gadiant Engi: Ueber 9-Diphenylxanthen.

(Eingegangen am 6. Juni 1904.)

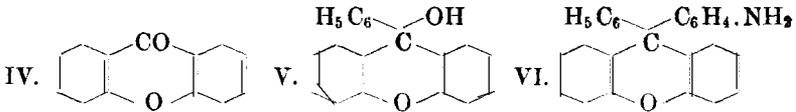
Behandelt man den jetzt sehr leicht zugänglichen¹⁾ Methyl ester der Phenyläthersalicylsäure (I) mit Bromphenylmagnesium, so erhält man das Phenoxytriphenylcarbinol (II). Dasselbe spaltet ausserordentlich leicht Wasser ab und geht in Diphenylxanthen (III) über.



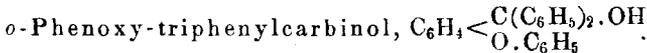
Wir haben fernerhin gefunden, dass man die gleiche Verbindung aus Xanthon (IV) darstellen kann. Zu diesem Zweck führt man dasselbe mittels Bromphenylmagnesium in Phenylxanthidrol (V) über und condensirt dieses Carbinol mit Anilin. Aus dem gebildeten Aminodiphenylxanthen (VI) lässt sich leicht durch Entamidirung Diphenyl-

¹⁾ F. Ullmann, diese Berichte 37, 853 [1904].

xanthen erhalten. Dasselbe ist völlig identisch mit der aus Phenyläthersalicylsäure gewonnenen Substanz.



Experimenteller Theil.



Für die Darstellung des Methylesters der Phenyläthersalicylsäure wurden 9.5 g rohe Phenyläthersalicylsäure mit 20 g Methylalkohol und 1.2 g concentrirter Schwefelsäure während 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Hierauf wurde der überschüssige Methylalkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und der ausgeschiedene Ester mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde mit Soda gewaschen und der nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibende Rückstand destillirt.

Der Mylester der Phenyläthersalicylsäure siedet bei 312°; C. Arbenz¹⁾ giebt oberhalb 360° an. Sein Gewicht betrug 7.6 g.

Behufs Ueberführung in das Carbinol wurden zuerst 1.2 g Magnesium in 13 g Brombenzol und 15 g Aether in bekannter Weise gelöst und hierzu eine Lösung von 7.5 g Phenyläthersalicylsäuremylester in der doppelten Menge Aether hinzugefügt. Die Bromphenylmagnesiumlösung färbt sich hierbei schwach grün, erwärmt sich und geräth schliesslich in heftiges Sieden. Durch zeitweises Abkühlen mässigt man die Reaction und erhitzt zu deren Beendigung schliesslich während 20—30 Minuten auf dem Wasserbade. Hierbei schied sich das Condensationsproduct als gelbe, durchsichtige Harzmasse aus. Nach dem Abgiessen der überstehenden, klaren, ätherischen Lösung wurde die harzige Magnesiumdoppelverbindung mit Wasser und verdünnter Salzsäure zersetzt und das als gelbes Oel ausgeschiedene Phenoxytriphenylcarbinol in Aether gelöst. Aus der gelben, schwach blaugrün fluorescirenden, ätherischen Lösung schied sich bereits ein kleiner Theil des Carbinols in weissen, bei 120° schmelzenden Kryställchen aus. Man verdampft den Aether und kocht die zurückbleibende, gelbe Harzmasse mit ungefähr 50 ccm Alkohol auf. Beim Erkalten krystallisirte das Phenoxytriphenylcarbinol in fast farblosen, glänzenden Krystallen aus (4.5 g). Durch Concentration der Mutterlauge konnten noch 0.8 g gewonnen werden. Für die Analyse wurde ein Theil aus Ligroin umkrystallisirt und das Phenoxytriphenylcarbinol

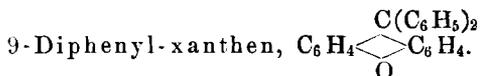
¹⁾ Ann. d. Chem. 257, 76 [1890].

in weissen, seidenglänzenden, langen Nadeln erhalten. Dieselben schmelzen bei 120°, sind in Benzol und Aether in der Kälte leicht löslich und werden von siedendem Ligroin gut aufgenommen. Beim Uebergiessen der Krystalle mit concentrirter Schwefelsäure färben sich dieselben roth, und die Säure selbst wird schwach orangeroth gefärbt. Erwärmt man nun gelinde, so löst sich die Substanz nicht, sondern backt nur etwas zusammen, um alsbald wieder krystallinische Structur anzunehmen. Es ist hierbei das weiter unten beschriebene Tetraphenylmethanoxyd oder Diphenylxanthen entstanden.

0.1148 g Sbst.: 0.3579 g CO₂, 0.0624 g H₂O.

C₂₅H₂₀O₂. Ber. C 85.23, H 5.70.

Gef. » 85.02, » 6.04.



Die Bildung dieser Substanz aus Phenoxytriphenylcarbinol und englischer Schwefelsäure wurde bereits erwähnt. Für die Darstellung ist es zweckmässiger, die Wasserabspaltung mittels Eisessig und concentrirter Schwefelsäure vorzunehmen.

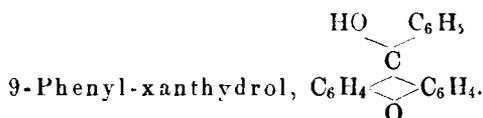
Man löst 1 g Phenoxytriphenylcarbinol in 15 ccm Eisessig auf und fügt in der Siedehitze ein bis zwei Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzu. Unter lebhafter Reaction färbte sich die Lösung roth, und bereits in der Siedehitze begann die Ausscheidung des Diphenylxanthens in glänzenden, farblosen Krystallen, deren Menge sich beim Erkalten der jetzt nur noch schwach gelb gefärbten, essigsauen Lösung vermehrte. Es wurden 0.9 g (95 pCt. der Theorie) erhalten. Aus der essigsauen Lauge konnten mit Wasser nur noch sehr geringe Mengen Diphenylxanthen gewonnen werden. Das Rohproduct schmilzt bei 199°. Durch Krystallisation aus siedendem Eisessig steigt der Schmelzpunkt nur auf 200°.

0.1318 g Sbst.: 0.4331 g CO₂, 0.0683 g H₂O.

C₂₅H₁₈O. Ber. C 89.82, H 5.40.

Gef. » 89.62, » 5.75.

Das Diphenylxanthen besitzt, wie zu erwarten, keinerlei basische Eigenschaften, es löst sich nicht in concentrirten Säuren. Englische Schwefelsäure löst dasselbe in der Kälte nicht; erwärmt man, so lösen sich Spuren auf, die Säure färbt sich schwach gelb und nimmt schwach blaugrüne Fluorescenz an. Jedoch scheint dies von einer Nebenreaction (Oxydation) herzurühren. In Eisessig ist das Diphenylxanthen fast unlöslich bei gewöhnlicher Temperatur, sehr schwer löslich in der Siedehitze; auch siedender Alkohol löst nur geringe Mengen. Benzol und Aether lösen dagegen die Substanz leicht auf.



Die HH. H. Bünzly und H. Decker¹⁾ geben an, dass eine ätherische Lösung von Xanthon mit einer Bromphenylmagnesiumlösung einen Niederschlag giebt. Da wir dieses Carbinol zu unseren Versuchen benöthigten, so arbeiteten wir die Methode aus und erhielten die besten Resultate bei genauer Einhaltung folgender Bedingungen.

Zu einer aus 9 g Brombenzol, 0.9 g Magnesium und 15 ccm Aether dargestellten Bromphenylmagnesiumlösung fügt man unter Abkühlen 5 g fein gepulvertes, aus Xylol umkrystallisirtes Xanthon in kleinen Antheilen hinzu. Das Xanthon löst sich unter lebhafter Reaction auf, und alsbald beginnt die Ausscheidung der gelben Magnesiumdoppelverbindung aus der schwach gelbgrün gefärbten Lösung. Man fügt nun ca. 5—7 ccm reines Benzol hinzu, kocht während 30 Minuten unter Rückfluss und destillirt dann die Lösungsmittel im Wasserbade ab. Der gelbe, harzige Rückstand wird mit Eiswasser zersetzt und die gebildeten basischen Magnesiumsalze durch Zusatz von verdünnter Säure gelöst. Man kann den betreffenden Punkt leicht an der eintretenden gelben Färbung der Lösung erkennen. Hierauf wird einige Zeit zum Sieden erhitzt, bis das Phenylxanthydroly krystallinische Structur angenommen hat, dasselbe dann filtrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet (6.8 g).

Durch Krystallisation aus Benzol unter Zusatz von wenig Ligroin erhält man das Carbinol in Gestalt schöner, grosser, glänzender, theilweise durchsichtiger Prismen, die scharf bei 158° schmelzen (5.8 g).

0.1391 g Sbst.: 0.4261 g CO₂, 0.0612 g H₂O.

C₁₉H₁₄O₂. Ber. C 83.21, H 5.1.

Gef. » 83.54, » 4.9.

Das Phenylxanthydroly löst sich schwer in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur, leicht in der Siedehitze; auch Aether und Benzol lösen reichliche Mengen davon auf. Ligroin löst selbst bei Siedetemperatur nur geringe Mengen. Uebergiesst man die Substanz mit Eisessig, so löst derselbe sehr wenig; erhitzt man aber zum Sieden, so werden grosse Mengen gelöst, und die Flüssigkeit färbt sich sehr schön citronengelb. Spuren von Substanz färben englische Schwefelsäure gelb, dieselbe nimmt dann eine ausserordentlich schöne, leuchtende, grüne Fluorescenz an. Die Lösung gleicht in ihrem Aussehen völlig einer alkoholisch-alkalischen Fluoresceinlösung. Fügt man zur schwefelsauren Lösung Wasser hinzu, so verschwindet allmählich die Fluorescenz, die Lösung bleibt gelb und klar selbst beim Verdünnen mit viel Wasser. Schüttelt man die verdünnte Lösung mit Aether aus,

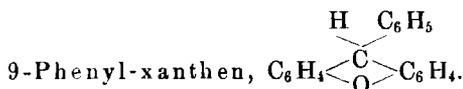
¹⁾ Diese Berichte 37, 575 [1904].

so wird sie entfärbt. Durch Zusatz von Alkali fällt aus der sauren Lösung das unveränderte Carbinol wieder aus. Concentrirte Salzsäure löst das Phenylxanthidrol gut mit intensiv gelber Farbe auf. (Zur besseren Benetzung kann man einige Tropfen Benzol oder Eisessig eventuell hinzufügen.) Starke Bromwasserstoffsäure, sowie concentrirte, phosphorige Säure nehmen das Carbinol in der Wärme leicht auf. Die Lösungen sind orangegelb gefärbt und fluoresciren grün. Verdünnt man alle diese sauren Lösungen, die Carboxoniumsalze¹⁾ enthalten, mit Wasser, so bleibt die Flüssigkeit zuerst klar, trübt sich aber allmählich bei stärkerer Verdünnung unter Abscheidung von harzigem Phenylxanthidrol, das beim Aufkochen der Flüssigkeit krystallinische Structur annimmt.

Man kann von der Löslichkeit des Phenylxanthidrols in Säuren Gebrauch machen, wenn es sich darum handelt, das Carbinol von unverändertem Xanthon zu trennen, wie dies bei unrichtig geleiteter Grignard'scher Reaction zuweilen vorkommen kann.

Man löst zu diesem Zweck das xanthonhaltige Rohproduct in möglichst wenig siedendem Eisessig auf und verdünnt die Lösung mit starker Salzsäure, wobei sich das Xanthon ausscheidet. Aus der davon abfiltrirten, gelben Lösung wird das Carbinol durch Zusatz von heissem Wasser ausgefällt.

Das Phenylxanthidrol verhält sich in vielen Reactionen genau wie Triphenylcarbinol²⁾. Genau wie Letzteres mit salzsaurem Anilin Aminotetraphenylmethan bildet, so entsteht in diesem Falle das salzsaure Aminodiphenylxanthen. Bei der Reduction in essigsaurer Lösung liefert es 9-Phenylxanthen; das dem Hexaphenyläthan³⁾ analog constituirte Derivat der Xanthenreihe konnte leider nicht erhalten werden, sondern es wurde nur das Auftreten von Phenylxanthen beobachtet.



Zur gelben Lösung von 1 g Phenylxanthidrol in 30 ccm 80-proc. Essigsäure fügt man Zinkstaub und einen Tropfen Platinchloridlösung hinzu und kocht auf. Die Lösung färbt sich erst braun, dann gelbgrün; es entwickelt sich lebhaft Wasserstoff, und man erhitzt so lange unter Rückfluss, bis die Flüssigkeit nahezu entfärbt ist, was nach ungefähr

¹⁾ A. Werner, diese Berichte 34, 3301 [1901].

²⁾ F. Ullmann u. A. Münzhuber, diese Berichte 36, 407 [1903]; F. Ullmann u. R. v. Wurstemberger, diese Berichte 37, 75 [1904]; F. Ullmann u. C. Schlaepfer, diese Berichte 37, 2001 [1904].

³⁾ F. Ullmann u. W. Borsum, diese Berichte 35, 2878 [1902].

einer Stunde der Fall ist. Aus der filtrirten Lösung schieden sich 0.8 g Reductionsproduct aus, die bei 140° schmelzen. Zur Reinigung löst man das Phenylxanthen in siedendem Alkohol auf, woraus es beim Erkalten in grossen, stabförmigen, perlmutterglänzenden Krystallen sich ausscheidet, die bei 145° schmelzen.

0.1305 g Sbst.: 0.4216 g CO₂, 0.0652 g H₂O.

C₁₉H₁₄O. Ber. C 88.37, H 5.42.

Gef. » 88.11, » 5.55.

Das Phenylxanthen löst sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Benzol, schwer in Alkohol, Ligroïn und Eisessig auf. In der Siedehitze lösen die drei zuletzt genannten Lösungsmittel reichliche Mengen. Englische Schwefelsäure löst das Phenylxanthen nicht, beim Erhitzen färbt sich die Säure gelb, indem wohl durch Oxydation geringe Mengen Phenylxanthydroly gebildet werden.

An Stelle von Zinkstaub kann auch Aluminiumpulver zur Reduction des Carbinols verwendet werden.



Für die Darstellung des salzsauren Salzes vorstehender Verbindung wurde 1 g Phenylxanthydroly in 10 ccm Eisessig gelöst und die schwach gelbe Lösung mit 1.5 g salzsaurem Anilin versetzt und aufgekocht. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv orangegelb, das Salz geht in Lösung, und nach einigen Secunden entfärbt sich die Lösung allmählich und erstarrt zu einem dicken Krystallbrei, der aus langen, farblosen Nadeln besteht. Man erhitzt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, bis die Gelbfärbung völlig verschwunden ist, saugt nach dem Erkalten das Salz ab und wäscht es mit etwas Eisessig aus (1.2 g).

Das salzsaure Aminodiphenylxanthen bildet lange, seiden-glänzende, asbestähnliche Nadeln, die bei 260° sich dunkel färben und bei 262—263° unter Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich in Alkohol leicht, schwierig in Eisessig; Benzol und Aether nehmen sie nicht auf.

Die für die Analyse nöthige Substanz wurde aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure umkrystallisirt.

0.3161 g Sbst.: 0.1173 g AgCl.

C₂₅H₁₉ON.HCl. Ber. Cl 9.21. Gef. Cl 9.19.

Für die Darstellung der Base wird das soeben beschriebene salzsaure Salz in Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen Ammoniak in der Siedehitze versetzt. Es scheiden sich hierbei grosse, glänzende, farblose Krystalle von Aminodiphenylxanthen aus, deren Menge beim Erkalten der Lösung noch zunimmt. Nach dem Filtriren werden sie

mit etwas Wasser behufs Entfernung des Chlorammoniums gewaschen. Das Rohproduct schmilzt bei 226°, das aus Alkohol umkrystallisirte bei 227.5°. Es ist in Alkohol in der Kälte sehr schwer, in der Hitze leicht löslich. Aether und Benzol lösen die Base gut auf. Die Lösungen sind farblos und besitzen keinerlei Fluorescenz.

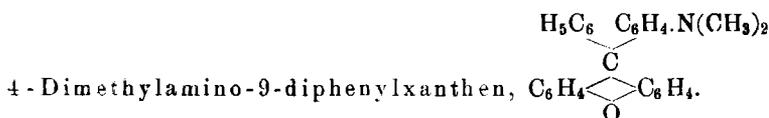
0.1848 g Sbst.: 7.2 ccm N (25°, 730 mm).

C₂₅H₁₉ON. Ber. N 4.01. Gef. N 4.19.

Die Ueberführung der aus dem Aminodiphenylxanthen dargestellten Diazoniumverbindung in Diphenylxanthen durch Behandeln mit siedendem Alkohol, lieferte uns zuerst ein höchst unreines Product. Wie wir fanden, lässt sich das Diphenylxanthen in sehr guter Ausbeute erhalten, wenn man die Diazoniumverbindung in wenig Alkohol löst und unter Kühlung Kupferoxydul einträgt. Die Bildung von Nebenproducten wird völlig vermieden. Wir beabsichtigen, diese Reaction näher zu verfolgen.

Für die Darstellung des Diazoniumsulfates wurden 2.5 g Aminodiphenylxanthen mit 10 ccm Eisessig und 1.5 g concentrirter Schwefelsäure übergossen und die aus Salpetersäure und arseniger Säure entwickelten rothen Dämpfe bei gewöhnlicher Temperatur eingeleitet, bis dieselben nicht mehr absorbirt wurden. Aus der schwach braunen Lösung fällt man nach einiger Zeit das Sulfat durch Zusatz von Aether aus. Es scheidet sich zuerst ölig ab, nimmt aber beim Reiben krystallinische Structur an. Nach dem Filtriren, Auswaschen mit Aether und Abpressen löst man es in 25 g gewöhnlichem Alkohol auf. Zur schwach gelben Lösung giebt man unter Kühlung durch Wasser Kupferoxydul in kleinen Portionen unter kräftigem Schütteln hinzu. Es tritt jedesmal kräftige Stickstoffentwicklung auf, die Masse erwärmt sich auf ca. 30—40°, und der Geruch von Acetaldehyd wird bemerkbar. Zu gleicher Zeit scheidet sich das Diphenylxanthen in grauen Kryställchen aus.

Man fügt so lange Kupferoxydul hinzu, als noch Stickstoffentwicklung auftritt, wozu im Ganzen ungefähr 2 g erforderlich sind. Nach beendigter Reaction wird das Gemisch von Diphenylxanthen und Kupferoxydul filtrirt, getrocknet und mit Benzol extrahirt. Aus der stark eingeengten, schwach braun gefärbten Benzollösung konnten auf Zusatz von Ligroin im Ganzen 1.8 g Diphenylxanthen gewonnen werden. Die erste Krystallisation schmolz bei 199—200°, die letzte einige Grade niedriger. Der Schmelzpunkt änderte sich beim Umkrystallisiren nicht und blieb bei 200° constant. Misch man die Substanz mit dem aus Phenoxytriphenylcarbinol dargestellten Diphenylxanthen, so findet keinerlei Depression des Schmelzpunktes statt. Die übrigen Eigenschaften beider Körper sind völlig identisch.



Zur Darstellung dieser Substanz wurde 1 g Phenylxanthidrol in 5 ccm Eisessig gelöst und zur gelben, siedenden Flüssigkeit 1 g Dimethylanilin hinzugefügt. Die Lösung verblasst nach und nach beim Kochen, und alsbald scheidet sich das Condensationsproduct in grossen, glänzenden, farblosen Krystallblättchen aus (1.2 g). Ihr Schmelzpunkt liegt bei 195° und steigt beim Umkrystallisiren nur auf 195.5° .

0.1237 g Subst.: 0.3889 g CO_2 , 0.0676 g H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{NO}$. Ber. C 85.94, H 6.1.

Gef. » 85.74, » 6.1.

Das Dimethylaminodiphenylxanthen ist fast unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. In Benzol und Eisessig ist die Substanz schwer bei gewöhnlicher Temperatur, gut in der Siedehitze löslich.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auf die Thioxanthon-Benzophenonsulfon-, Acridon- und Anthrachinon-Reihe ausgedehnt.

Genf, Juni 1904. Universitäts-Laboratorium.

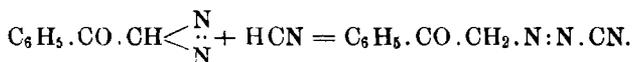
354. Ludwig Wolff und Hans Lindenhayn: Ueber fettaromatische Diazoamidverbindungen (Triazene).

(Eingegangen am 24. Mai 1904.)

Die vor etwa Jahresfrist veröffentlichten¹⁾ Versuche mit dem leicht zugänglich gewordenen Diazoacetophenon sind inzwischen fortgesetzt worden und gaben Veranlassung, das Diazobenzolimid nach gleicher Richtung hin zu untersuchen.

Die dabei gewonnenen Resultate sollen, soweit sie sich auf das Verhalten des Diazobenzolimids gegen Cyankalium beziehen, hier mitgetheilt werden.

Das Diazoacetophenon verbindet sich bekanntlich¹⁾ mit Cyankalium zu dem Salz des Acetophenonazocyanids:



¹⁾ Ann. d. Chem. 325, 348.