

wurde zu 153—154° gefunden, während das früher erhaltene Präparat bei 168—169° schmolz und einen Jodgehalt von 35.56 pCt. aufwies. Das Jodid, $C_{28}H_{38}O_4N_2J$, konnte bisher nicht wieder erhalten werden, sodass die seiner Zeit vermuthete Isomerie¹⁾ mit dem Additionsproduct von 2 Mol. Jodessigester an Aethylen-ditetrahydroisochinolid so lange fraglich bleibt, bis die abermalige Isolirung des Jodides vom Schmp. 168—169° gelungen ist²⁾.

Tübingen, Chem. Universitäts-Laboratorium, im Januar 1905.

67. Richard Meyer und Oskar Spengler: Ueber die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenanthrenchinon.

(Eingegangen am 9. Januar 1905.)

Bei Gelegenheit der Darstellung einer grösseren Menge Diphensäure³⁾ durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenanthrenchinon⁴⁾ beobachteten wir die Bildung eines gelb gefärbten Nebenproductes von lactonartigem Charakter. Anfangs erhielten wir davon nur wenig, kaum 1 pCt. des angewandten Chinons. Die Ausbeuten liessen sich aber bedeutend steigern, indem man die Reaktionsdauer abkürzte. Während wir anfangs, entsprechend der Vorschrift für die Darstellung der Diphensäure, das Gemisch mehrere Tage im Sieden erhielten, wurde die Operation schliesslich in 6—8 Stunden zu Ende geführt. Dabei zeigte sich, dass die Mengen des neuen Körpers und der Diphensäure im Abhängigkeitsverhältnisse stehen: je länger man kocht, um so mehr Diphensäure bildet sich, während die Ausbeute an dem gelben Nebenproduct zurückgeht.

Es zeigte sich ferner, dass auch die Concentrationsverhältnisse von Einfluss sind. Nach einer Reihe systematisch durchgeführter Versuche blieben wir bei dem folgenden Verfahren stehen.

50 g Phenanthrenchinon⁵⁾ werden mit 250 ccm Alkohol fein zerrieben und die Mischung in eine Lösung von 100 g Aetzkali in 500 ccm Alkohol gebracht. Ein Theil des Phenanthrenchinons geht sogleich mit dunkelrothbrauner Farbe in Lösung. Nach 6—8-stündi-

¹⁾ l. c. S. 1168.

²⁾ Die Einwirkung des Aethylenjodides ging seiner Zeit ohne merkliche Gasentwicklung vor sich.

³⁾ Diese Berichte 36, 1564 [1903].

⁴⁾ R. Anschütz und G. Schultz, Ann. d. Chem. 196, 50 [1879].

⁵⁾ Wir wandten ein von Bender & Hobein in München bezogenes technisches Product an, das sich als nahezu rein erwies.

gem Sieden ist die Farbe gelbstichiger geworden. Man dampft nun den Alkohol zum grössten Theil ab, versetzt mit etwa 3 L heissem Wasser und filtrirt von einem dunklen, grösstentheils aus Phenanthrenchinon bestehenden Rückstand ab. Hierauf säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an. Von dem dadurch ausfallenden, gelben, flockigen Niederschlag filtrirt man die heisse Lösung schnell ab. Aus dem Filtrate scheiden sich beim Erkalten weisse Krystallblättchen von Diphensäure aus. Der mit heissem Wasser gewaschene Niederschlag ist davon frei und besteht aus dem fast reinen gelben Körper. Die Ausbeute an letzterem beträgt bis 64 pCt. des angewandten Phenanthrenchinons. Bei dieser Art zu arbeiten erscheint die Diphensäure als Nebenproduct, und zwar nur in ganz geringer Menge. — Mit alkoholischem Natron erhält man weniger gute Ausbeuten an dem gelben Lacton.

Zur völligen Reinigung krystallisirt man den Körper aus kochendem Benzol, Toluol, Eisessig, Aceton u. dgl. und erhält ihn so in schönen, leuchtend orangefarbenen Nadeln, welche bei 220 – 221° unter Gasentwicklung schmelzen. Die genannten Lösungsmittel nehmen den Körper bei Siedehitze ziemlich reichlich, bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig auf; in Alkohol ist er etwas schwerer löslich; Wasser und Ligroin lösen ihn kaum. — In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit karminrother Farbe. Wasser fällt ihn in gelbbraunen Flocken wieder aus.

Verdünnte wässrige Natronlauge löst die Nadeln in der Kälte langsam, schneller in der Wärme mit rein gelber Farbe auf; Sodaauslösung verhält sich ähnlich, doch wirkt sie noch träger, desgl. Ammoniak. Im frisch gefällten Zustande erfolgt die Lösung leichter. Aus den alkalischen Lösungen wird durch verdünnte Mineralsäuren der ursprüngliche Körper wieder ausgefällt.

Die Analyse bereitete unerwartete Schwierigkeiten, welche wohl durch die Gasentwicklung beim Schmelzen und die Schwerverbrennlichkeit des Rückstandes verursacht waren. Die erhaltenen Zahlen stimmten weder unter einander, noch zu irgend einer annehmbaren Formel. In dieser Noth wandten wir uns an Hrn. M. Dennstedt mit der Bitte, den Körper nach seinem Contactverfahren zu verbrennen. Er hat diese Bitte mit der grössten Freundlichkeit erfüllt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unsern aufrichtigen Dank aussprechen. Drei in seinem Laboratorium von Hrn. F. Hassler ausgeführte Analysen führten zu der Formel $C_{16}H_8O_3$. — Ueber den Verlauf schrieb uns Hr. Dennstedt: »Die Verbrennung selbst hat keinerlei Schwierigkeiten gemacht, obgleich die Substanz allerdings einen ziemlichen Puff verträgt. Nachdem sie geschmolzen und die Gasentwicklung beendet ist, sublimiren lange, gelbe Nadeln, bis alles zu einer schwarz-

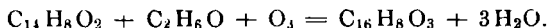
braunen Schmiere zusammenschmilzt; dann beginnt erst bei sehr hoher Temperatur die eigentliche Verbrennung, vorher ist im vorderen Theile des Rohres auch kein Wasser zu beobachten.«

Ermuthigt durch diese Mittheilungen haben wir uns dann einen Dennstedt'schen Apparat angeschafft, und nach einigen Uebungsanalysen die Verbrennung unseres gelben Körpers selbst gewagt. Die dabei gemachten Beobachtungen stimmen, ebenso wie die erzielten Resultate auf das vollkommenste mit den Angaben des Hrn. Dennstedt¹⁾. Die folgende Zusammenstellung enthält an erster Stelle die Ergebnisse der 3 im Dennstedt'schen Laboratorium ausgeführten Analysen; im Anschlusse daran die von uns selbst erhaltenen Zahlen. — Auch alle übrigen, in dieser Abhandlung mitgetheilten Analysen wurden nach dem Contactverfahren ausgeführt.

0.1644 g Sbst.: 0.4664 g CO₂, 0.0505 g H₂O. — 0.1353 g Sbst.: 0.3845 g CO₂, 0.0410 g H₂O. — 0.1478 g Sbst.: 0.4202 g CO₂, 0.0452 g H₂O. — 0.2372 g Sbst.: 0.6730 g CO₂, 0.0668 g H₂O. — 0.2662 g Sbst.: 0.6920 g CO₂, 0.0692 g H₂O.

C ₁₆ H ₈ O ₃ .	Ber. C 77.42,	H 3.22.
	Gef. » 77.37, 77.50, 77.54, »	3.41, 3.37, 3.40.
	» » 77.38, 77.29,	» 3.13, 2.90.

Die Ermittlung der Formel C₁₆H₈O₃ führte zu dem Schlusse, dass bei der Bildung des Körpers aus Phenanthrenchinon und alkoholischem Kali der Alkohol nicht nur die Rolle des Lösungsmittels spielt, sondern selbst an der Reaction theilnimmt. Dabei muss aber zugleich eine Oxydation stattfinden, welche wohl nur dem Sauerstoff der Luft zugeschrieben werden kann. Unter dieser Voraussetzung liesse sich der Vorgang folgendermaassen formuliren:



Die Möglichkeit einer solchen Oxydation unter den Umständen des Versuches leuchtet ein, wenn man bedenkt, dass ja auch die Bildung von Diphensäure aus Phenanthrenchinon und alkoholischem Kali unter durchaus ähnlichen Bedingungen ein Oxydationsprocess ist.

Die obige Gleichung stellt eine Synthese dar. Falls sie den Vorgang richtig wiedergiebt, so musste die Bildung des gelben Körpers unterbleiben, wenn man den Aethylalkohol durch ein anderes Lösungsmittel ersetzte. In der That wurden beim Kochen von Phenanthrenchinon mit wässrigem Alkali nur Diphensäure und Diphenylglykolsäure erhalten.

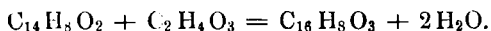
¹⁾ Seitdem hat sich bei einer ganzen Anzahl von Analysen das Dennstedt'sche Verfahren in meinem Laboratorium vortrefflich bewährt. Da es sicher arbeitet, weniger Ueberwachung und zudem unvergleichlich viel weniger Gas erfordert als das bisher übliche, so erscheint es mir berufen, seinen Einzug in die Laboratorien zu halten. Die geringen Anschaffungskosten für den Apparat werden dies noch erleichtern.

Es wurde dann noch ein Versuch mit methylalkoholischem Kali durchgeföhrt. Die Mengenverhältnisse waren dieselben, wie sie oben bei der Einwirkung des äthylalkoholischen Kalis angegeben sind. Der Kolbeninhalt nahm beim Mischen der Ingredientien die Farbe des Eisenrhodanids an, die er bis zum Schlusse des 6-stündigen Siedens beibehielt. Im übrigen waren die beobachteten Erscheinungen und die Behandlung des Reactionsproductes dieselben wie bei dem früheren Versuch. Das Ergebniss aber war ein ganz anderes: aus 50 g Phenanthrenchinon wurden 38 g oder 76 pCt. Diphensäure erhalten. Daneben war vielleicht eine Spur unseres gelben Körpers entstanden; wenigstens deutete darauf die Schwefelsäurereaction, während die Menge zur Isolirung nicht hinreichte.

Ob er seine etwaige Entstehung der Anwesenheit kleiner Mengen von Aethylalkohol in dem verwendeten Holzgeist verdankt, oder ob bei der Synthese 2 Mol. Methylalkohol eine ähnliche Rolle spielen können, wie 1 Mol. Aethylalkohol, muss dahingestellt bleiben. Die in jedem Falle sehr geringe Menge des entstandenen Condensationsproductes und der enorme Ueberschuss an Methylalkohol würden wohl mehr für die erstere Vermuthung sprechen.

Synthese des Körpers $C_{16}H_8O_3$ aus Phenanthrenchinon und Glykolsäure.

Um eine weitere Stütze für unsere Annahme über den Reactionsverlauf zu gewinnen, versuchten wir, den erforderlichen Sauerstoff in eines der reagirenden Moleküle selbst zu verlegen. Man konnte eine Synthese des Körpers $C_{16}H_8O_3$ aus Phenanthrenchinon und Glykolsäure erwarten:



Beim trocknen Zusammenschmelzen der freien Säure oder ihres Natriumsalzes mit Phenanthrenchinon wurde keine Spur des gelben Körpers erhalten; ebensowenig beim Erhitzen wässriger Lösungen im offenen Gefässe oder im Bombenrohre. Wohl aber entstand er beim Arbeiten in methylalkoholischer Lösung.

5 g gepulvertes Phenanthrenchinon und 25 g Glykolsäure wurden in einem Kolben mit 300 ccm Methylalkohol übergossen, darauf 40 g Aetzkali in kleinen Stücken dazu gegeben. Die Masse erwärmt sich und erstarrt, offenbar durch Ausscheidung von glykolsaurem Kalium; darauf wird sie wieder flüssig, aus welchem Grunde, muss dahin gestellt bleiben. Es wurde nun 6 Stunden im Sieden erhalten, und dann verfahren wie bei den früheren Versuchen. So wurden 0.5 g des umkrystallisirten Körpers erhalten, der durch den Schmelzpunkt, die Gasentwicklung beim Schmelzen und die Schwefelsäurereaction sicher identificirt werden konnte. Diese Ausbeute entspricht 10 pCt. des angewandten Phenanthrenchinons. Berücksichtigt man, dass bei der Darstellung des Körpers mittels alkoholischen Kalis auf 1 Th. Chinon 15 Th. Aethylalkohol kamen, während bei dem eben beschriebenen Versuche die Menge der

Glykolsäure nur das 5-fache von der des Phenanthrenchinons betrug, so erscheint die Ausbeute von 10 pCt. wohl den Umständen angemessen.

Addition von Wasser an den Körper $C_{16}H_8O_3$.

Das Verhalten des Körpers $C_{16}H_8O_3$ wurde bereits als ein lactonartiges bezeichnet. In der That konnte der Nachweis geführt werden, dass er durch Einwirkung von Alkali in Salze der entsprechenden Lactonsäure übergeht:



Behandelt man ihn mit concentrirter Natronlauge, so scheiden sich langsam Krystalle eines Natriumsalzes ab. Versetzt man eine verdünnte, neutrale Alkalisalzlösung — hergestellt durch Kochen verdünnter Natronlauge mit einem Ueberschuss des Körpers und Filtriren — mit Chlorbaryum, so bleibt die Flüssigkeit einen Augenblick klar; dann beginnt sie zu opalisiren, und beim Erwärmen scheiden sich schwach gelbgefärbte, verfilzte Nadelchen eines Baryumsalzes ab. Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab:

0.6100 g Sbst.: 0.3500 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_8O_4Ba$. Ber. Ba 34.06. Gef. Ba 33.73.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Um zu erfahren, ob in dem Körper $C_{16}H_8O_3$ eine Carbonylgruppe enthalten ist, versuchten wir die Darstellung eines Hydrazons.

Wir erhitzen den Körper mit einem Ueberschuss von Phenylhydrazin, Eisessig und etwas wasserfreiem Natriumacetat, und zwar wurden die Verhältnisse so gewählt, dass der gelbe Körper zunächst vollkommen gelöst war. Nach 15-minutenlangem, schwachem Sieden schieden sich gelbrothe Krystalle aus. Nach dem Erkalten wurde mit viel Eisessig versetzt und filtrirt.

Durch Umkrystallisiren aus kochendem Toluol, Xylol, Chloroform, Amylalkohol etc. resultirten hoch rothgelbe Nadeln, welche bei 254° unter Aufschäumen schmolzen. Andere als die genannten Lösungsmittel nahmen nur wenig von der Verbindung auf; ebenso ist sie unlöslich in Alkali. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst sie sich nur langsam, allmählich entsteht eine purpurfarbene Lösung.

0.2012 g Sbst.: 0.5800 g CO_2 , 0.0798 g H_2O . — 0.2310 g Sbst.: 27.8 ccm N (19° , 750 mm).

$C_{16}H_8O(N.NH.C_6H_5)_2 = C_{28}H_{20}ON_4$. Ber. C 78.54, H 4.67, N 13.20.

Gef. » 78.61, » 4.43, » 13.64.

Reduction.

Kocht man die gelbe, alkalische Lösung des Körpers $C_{16}H_8O_3$ kurze Zeit mit Zinkstaub, so verschwindet die Farbe, und die vom Zinkstaub abfiltrirte Lösung giebt beim Ansäuern einen farblosen, aus

verfilzten Nadelchen bestehenden Niederschlag. Aus 1 g des gelben Körpers wurden 0.82 g farbloses Reductionsproduct erhalten. Es ist ohne weiteres rein. Löst man es in Holzgeist oder Eisessig und fügt heisses Wasser hinzu, so scheiden sich beim Erkalten lange, flache glänzende, das ganze Gefäss durchsetzende Nadeln ab, die aber ein wenig brünnlich gefärbt sind. Schmp. 152°.

Der Körper ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, ausser in Wasser und Petroleumbenzin. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit gelber Farbe.

Für die Darstellung ist es vorthailhaft, ein ganz reines Präparat des Körpers $C_{16}H_8O_3$ zu verwenden, da man sonst nur ein unansehnliches Product erhält.

Die Analysen lassen die Wahl zwischen den Formeln $C_{16}H_{12}O$ und $C_{32}H_{22}O_2$:

0.3334 g Sbst. (im Kohlensäurestrom bei 110° getrocknet): 1.0828 g CO_2 , 0.1530 g H_2O . — 0.2120 g Sbst. (im Luftbade bei 110° getrocknet): 0.6784 g CO_2 , 0.0954 g H_2O .

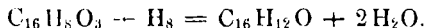
$C_{16}H_{12}O$.	Ber.	C 87.25,	H 5.45.
$C_{32}H_{22}O_2$.	»	» 87.65,	» 5.02.
	Gef.	» 87.27, 87.26,	» 5.02, 5.00.

Eine Entscheidung ergab die Molekulargewichtsbestimmung, welche nach der kryoskopischen Methode unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel ausgeführt wurde. Sie führte zu der Formel $C_{16}H_{12}O$.

0.2040 g Sbst. 18.17 g Benzol. $\Delta = 0.250^\circ$. — 0.2030 g Sbst. 18.00 g Benzol. $\Delta = 0.260^\circ$. — 0.3980 g Sbst. 15.05 g Benzol. $\Delta = 0.625^\circ$. — 0.2040 g Sbst. 15.05 g Benzol. $\Delta = 0.295$.

$C_{32}H_{22}O_2$.	Ber.	M 438.
$C_{16}H_{12}O$.	»	» 220.
	Gef.	» 224.5, 216.9, 211.5, 229.7.

Demnach erfolgt die Reduction nach der Gleichung:



Wirkung der Wärme.

Wie erwähnt, schmilzt der Körper $C_{16}H_8O_3$ unter Gasentwicklung. In grösserem Maassstabe ausgeführte Versuche liessen das entweichende Gas als Mischung von Kohlensäure und Kohlenoxyd erkennen. Zugleich wurde festgestellt, dass die Zersetzung erst etwas oberhalb des Schmelzpunktes eintritt. Sobald die Gasentwicklung ihr Ende erreicht hat, erstarrt der Rückstand zu einer hellgelben, blättrigen Krystallmasse, welche erst oberhalb 300° schmilzt und schliesslich sublimirt.

Zur Reindarstellung des Schmelzproductes wird die Masse mit Nitrobenzol ausgekocht, welches den neuen Körper beim Erkalten in

hellgelben, breiten, glänzenden Blättern absetzt. Dieselben sind in kochendem Nitrobenzol, Anilin, Benzoësäureester einigermaassen löslich, in der Kälte kaum. Andere Lösungsmittel nehmen keine nennenswerthen Mengen davon auf. — Der Schmelzpunkt wurde auf einem Bade von Wood'scher Legirung an einem bis 500° getheilten Thermometer zu 390° bestimmt.

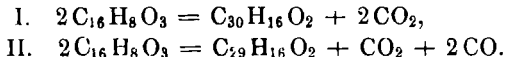
Alkalien nehmen den Körper nicht auf; concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit gelber Farbe und schwacher grüner Fluorescenz. — Ein Hydrazon konnte nicht erhalten werden.

Die Analysen stimmten fast gleich gut auf die Formeln $C_{30}H_{16}O_2$ ¹⁾ und $C_{29}H_{16}O_2$:

0.2050 g Sbst.: 0.6602 g CO_2 , 0.0702 g H_2O . — 0.2206 g Sbst.: 0.7108 g CO_2 , 0.0792 g H_2O .

$C_{30}H_{16}O_2$.	Ber. C 88.20,	H 3.92.
$C_{29}H_{16}O_2$.	» » 87.87,	» 4.04.
	Gef. » 87.84, 87.87,	» 3.84, 3.93.

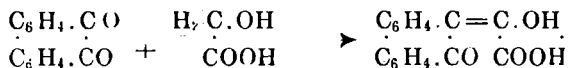
Je nachdem die eine oder die andere der beiden obigen Formeln dem Schmelzkörper zukommt, sollte die Zersetzung nach der Gleichung I oder II erfolgen:



Es scheint, dass beide Reactionen neben einander verlaufen, und das Schmelzproduct daher ein Gemisch der Körper $C_{30}H_{16}O_2$ und $C_{29}H_{16}O_2$ ist. Um hierüber Gewissheit zu erlangen, bedarf es beträchtlicher Mengen der Substanz, über welche wir bisher nicht verfügen. Doch hoffen wir, auch diesen Punkt noch aufklären zu können.

Theoretisches.

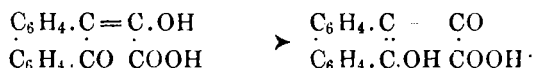
Die Deutung der beschriebenen Erscheinungen ist nicht ganz leicht. Man darf vielleicht annehmen, dass bei der Condensation von Phenanthrenchinon mit Glykolsäure zunächst eine Vereinigung unter Abspaltung von Wasser erfolgt, im Sinne der Gleichung:



Sie wäre analog den von L. Claisen durchgeführten Synthesen aus Aceton und Aldehyden in Gegenwart von Alkalilauge, welche beim Benzaldehyd als Hauptproduct das Benzalacetone, $C_6H_5.CH:CH.CO$.

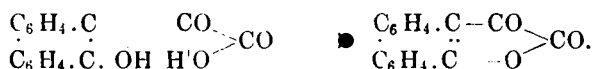
¹⁾ Bezw. $C_{15}H_8O$; vergl. den theoretischen Theil dieser Abhandlung.

CH₃. liefert¹⁾. Ob dabei, wie Baeyer²⁾ von der Claisen'schen Synthese vermuthet, ein aldolartiges Zwischenproduct entsteht, muss dahingestellt bleiben. — Bei Claisen, der mit kalter verdünnter, wässriger Natronlauge arbeitete, war die Reaction mit der Bildung des ungesättigten, gemischten Ketons zum Abschluss gebracht. In unserem Falle muss, sei es in Folge der andauernden Einwirkung kochenden, alkoholischen Alkalis oder auf Grund der besonderen Natur der reagirenden Körper, eine desmotrope Umlagerung unter Wanderung eines Wasserstoffatoms angenommen werden, welche zu der Lactonsäure C₁₆H₁₀O₄ führt:

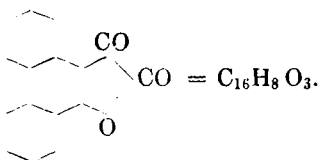


Die Analyse des Baryumsalzes erwies die Säure als zweibasisch. Dies stimmt auch mit obiger Formel überein, denn sie enthält, ausser einer Carboxylgruppe, ein Phenolhydroxyl, dessen saurer Charakter durch die Nachbarschaft sauerstoffhaltiger Gruppen und condensirter Benzolkerne noch erhöht werden muss.

Nach unserer Formulirung wäre ferner die Säure C₁₆H₁₀O₄ zugleich eine Keton- und eine γ -Lacton-Säure; es ist daher begreiflich, dass sie nur in ihren Salzen beständig ist, und bei der Abscheidung aus diesen in das Lacton C₁₆H₈O₃ übergeht:



Die Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen kann der Verbindung keinen ungesättigten Charakter ertheilen, da sie im Benzolringe steht; bei der Bildung des Körpers C₁₆H₈O₃ wird der ursprüngliche Phenanthrencomplex, der bei der Oxydation zum Chinon theilweise alterirt ist, wieder hergestellt, wie die weiter aufgelöste Formel erkennen lässt:

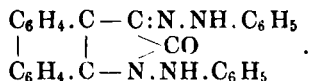


Die Formel giebt, wie uns scheint, von der intensiven Farbe des Körpers befriedigende Rechenschaft: der Chromophor ist die Keto-Gruppe, deren Fähigkeit auswählender Lichtabsorption durch die Verbindung mit 3 Sechsringen und einem Fünfring zu bedeutender

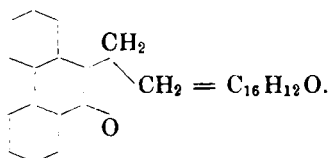
¹⁾ Diese Berichte 14, 2470 [1881]

²⁾ Ibid. 15, 2858 [1882].

Wirkung gesteigert ist. Auch die Bildung eines Dihydrazons ist verständlich: offenbar vertritt der eine Hydrazonrest das Sauerstoffatom der Ketogruppe, während der andere im Lactonringe steht¹⁾:

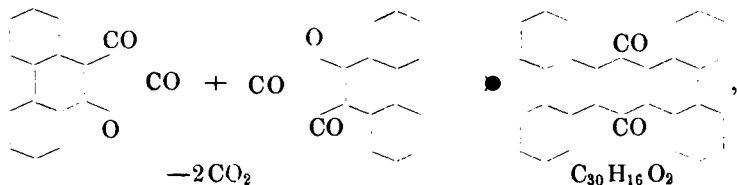


Auffallend ist das Ergebniss der Hydrirung. Die Bildung des Körpers $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}$ aus $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_3$ kann kaum anders gedeutet werden als durch Reduction der beiden Kohlenoxydgruppen zu Methylen. Der Körper $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}$ wäre danach ein Derivat des Dihydrocumarons:



Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt giebt der Körper $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_3$ unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd wahrscheinlich die beiden Verbindungen $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_2$ und $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$.

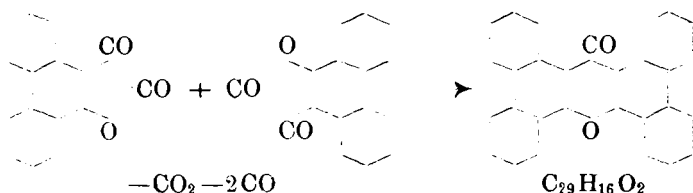
Bildung und Constitution des Körpers $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_2$ würden ihren Ausdruck in den folgenden Symbolen finden:



wonach der Körper $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_2$ als ein Anthrachinon erscheint. Sein indifferentes Verhalten, der hohe Schmelzpunkt und die Schwerlöslichkeit sind mit der hochmolekularen Formel wohl vereinbar. Die Indifferenz gegen Phenylhydrazin trotz der Anwesenheit zweier Ketogruppen theilt er mit dem Anthrachinon. Die halbirte Formel $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}$ kann angesichts der Eigenschaften des Körpers wohl kaum in Betracht kommen. Sie würde überdies die Schliessung eines C_3 -Ringes bedingen, die wohl unter den Umständen der Bildung des Körpers ausgeschlossen erscheint. Leider erlaubt die grosse Schwerlöslichkeit nicht die Ausführung einer Molekulargewichtsbestimmung.

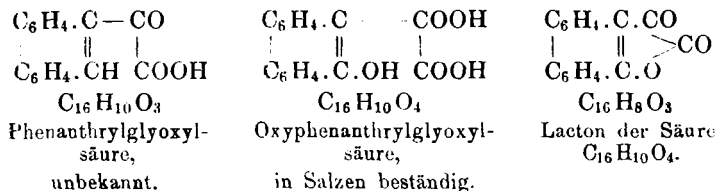
¹⁾ Vergl. R. Meyer und E. Saul, diese Berichte 26, 1271 [1893].

Das zweite Product der Schmelzung, $C_{29}H_{16}O_2$, müsste durch die folgende Reaction gebildet werden:

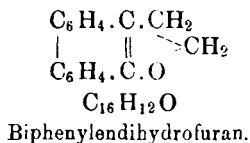


Dieser Körper wäre ein Xanthon, worauf auch die Fluorescenz in concentrirter Schwefelsäure hinweist, während von dem Anthrachinonkörper, $C_{30}H_{16}O_2$, Fluorescenz nicht zu erwarten ist.

Schwierig ist auch die Nomenclatur. Nimmt man die obigen Formeln an, die immerhin mit einem gewissen Vorbehalte aufgestellt sind, so erscheint die Ketolactonsäure, $C_{16}H_{10}O_4$, als eine substituirte Glyoxylsäure. Denkt man sich das Phenolhydroxyl durch Wasserstoff ersetzt, so hat man eine Glyoxylsäure, in der der Aldehydwasserstoff durch den Phenanthrenrest $C_{14}H_9$ ersetzt ist, und die man demnach als Phenanthryl-glyoxylsäure bezeichnen könnte. Die Säure $C_{16}H_{10}O_4$ wäre dann Oxyphenanthryl-glyoxylsäure und der Körper $C_{16}H_8O_3$ das Lacton der Letzteren:



Das Reductionsproduct, $C_{16}H_{12}O$, kann von dem Dihydrofuran abgeleitet werden, indem zwei Wasserstoffatome durch den zweiwerthigen Biphenylenrest, $C_{12}H_8$, ersetzt sind:



Die beiden Schmelzkörper, $C_{30}H_{16}O_2$ und $C_{29}H_{16}O_2$, wären vom Chinon bzw. Pyron abzuleiten:



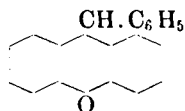
Vielleicht trifft aber für die in vorstehender Abhandlung beschriebenen Körper der bekannte Satz zu, dass bei complicirten Verbindungen die Formel der beste Name ist. .

Braunschweig, Techn. Hochschule, Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.

68. Richard Meyer: Notiz über Phenylxanthen.

(Eingegangen am 9. Januar 1905.)

Vor zwölf Jahren habe ich im Verlaufe der Untersuchungen über die Constitution des Fluoresceins gemeinsam mit E. Saul das Verhalten des Fluorans gegenüber reducirenden Einflüssen bei hoher Temperatur studirt¹⁾. Durch Destillation mit Natronkalk und Zinkstaub erhielten wir das Biphenylen-phenyl-methan, wodurch zum ersten Male die Zugehörigkeit des Fluoresceins zur Triphenylmethangruppe experimentell bewiesen war. Als aber Fluoran mit Zinkstaub allein destillirt wurde, resultirte als Hauptproduct eine in rhomboëdrischen Krystallen anschliessende Verbindung $C_{19}H_{14}O$, welcher wir auf Grund der Analyse die aufgelöste Formel



ertheilten, und die wir im Sinne der damals üblichen Nomenclatur als Diphenylen-phenyl-methanoxyd bezeichneten. Nachdem St. v. Kostanecki für das Diphenylenmethanoxyd den sehr bequemen Namen Xanthen eingeführt hat²⁾, ergiebt sich für unseren Körper $C_{19}H_{14}O$ der Name Phenyl-xanthen. — Ausser diesem bildeten sich bei der Destillation des Fluorans mit Zinkstaub noch zwei andere Verbindungen von sehr merkwürdigen Eigenschaften, deren geringe Menge aber einer genaueren Charakterisirung im Wege stand.

Um die dem Körper $C_{19}H_{14}O$ zugeschriebene Constitutionsformel auf ihre Richtigkeit zu prüfen, stellten wir bald darauf das Xanthidol dar³⁾. Die Hoffnung, es zu einer Synthese des Phenyl-xanthenes zu benutzen, scheiterte indess an der grossen Neigung des Hydrols, sich wieder in Xanthon zu verwandeln. Da überdies die Reinigung der aus Fluoran gewonnenen Verbindung $C_{19}H_{14}O$, wegen der Nothwendigkeit, sie von den beiden anderen Reactionsproducten zu

¹⁾ Diese Berichte **25**, 3586 [1892].

²⁾ Diese Berichte **26**, 72, Fussnote [1893].

³⁾ Ibid. 1276.