

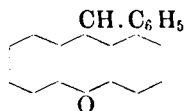
Vielleicht trifft aber für die in vorstehender Abhandlung beschriebenen Körper der bekannte Satz zu, dass bei complicirten Verbindungen die Formel der beste Name ist. .

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 Fluoresceïns 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 Fluoresceïns 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 Xanthylol 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.

trennen, mit erheblichen Verlusten verbunden war, so mussten wir damals von einer weiteren Verfolgung des Gegenstandes absehen.

Vor kurzem haben nun F. Ullmann und G. Engi¹⁾ auf ganz anderem Wege, nämlich durch Reduction des Phenylxanthidrols, einen Körper $C_{19}H_{14}O$ erhalten, dem sie auf Grund seiner Bildung dieselbe Constitutionsformel ertheilten, wie wir unserem pyrogenen Reductionsproducte des Fluorans. Unter Berücksichtigung der dem Phenyl zukommenden Stellung bezeichneten sie ihn als 9-Phenyl-xanthen. Bei der Lectüre ihrer schönen Abhandlung war ich keinen Augenblick im Zweifel, dass beide Körper identisch seien. Hiermit stimmen auch die Angaben über die Eigenschaften im Grossen und Ganzen, aber doch nicht genau. Besonders diejenigen über den Schmelzpunkt weichen, wenn auch nicht sehr weit, von einander ab: wir fanden ihn bei 135—137°, Ullmann und Engi bei 145°. Diese Differenz konnte sehr wohl von einer geringen Verunreinigung unseres Präparates herrühren, dessen schwierige Reinigung bereits erwähnt wurde.

Um Gewissheit über die vermuthete Identität der beiden Producte zu erhalten, bat ich Hrn. Ullmann, mir, wenn möglich, eine kleine Probe des seinigen zur Vergleichung zu überlassen. Er entsprach dieser Bitte in der freundlichsten Weise, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage. Im Folgenden sei das Ullmann-Engi'sche Präparat mit I, das unserige mit II bezeichnet.

Aeusserer Habitus: I nahezu farbloses Krystallpulver, welches beim feineren Pulverisiren ganz weiss erschien. — II grosse Krystalle von rhomboëdrischem Habitus und gelber Farbe, auch nach dem Pulvern gelb.

Schmelzpunkt, an demselben Thermometer gleichzeitig beobachtet:
I 144—145°. II. 138—139°.

Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure bei I und II gleich und genau so wie früher von uns beobachtet: in der Kälte kaum gelöst, beim Erwärmen erfolgt Lösung mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz: Letztere ist nicht sehr stark aber deutlich.

Umkrystallisation aus Alkohol. Beide Präparate waren in kaltem Alkohol kaum löslich: auch in kochendem nur schwierig, sie liessen sich aber sehr wohl daraus umkrystallisiren. I lieferte dabei kleine Krystalle, die unter dem Mikroskop unverkennbar rhomboëderartigen Habitus erkennen liessen, aber etwas unregelmässig ausgebildet waren. Bei einer nochmaligen Krystallisation schossen sie in denselben Formen an. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle wurde ein Präparat erhalten, dessen Schmelzpunkt unverändert bei 144—145° lag. — II gab unter gleichen Bedingungen ganz ähnliche, aber besser ausgebildete, mikroskopische Krystalle, die theils den Eindruck von Rhomboëdern machten, theils einen mehr prismatischen Charakter zeigten. Schmp. 139—140°.

¹⁾ Diese Berichte 37. 2371 [1904].

Die Farbe war noch gelb. Deshalb wurde nun II noch einmal aus kochendem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Die Farbe war nun heller: Schmp. 140—142°.

Als darauf die letztere Operation noch einmal wiederholt wurde, resultirte ein Product vom Schmp. 140—141°.

Somit war durch Umkrystallisation aus Alkohol wohl eine geringe Erhöhung des Schmelzpunktes erreicht; derselbe blieb aber immer noch einige Grade tiefer als der des Ullmann-Engi'schen Präparates.

Einem Rathe des Hrn. Ullmann folgend, machte ich noch einen Versuch, meine Substanz dadurch weiter zu reinigen, dass ich ihre Lösung in Benzol mit concentrirter Schwefelsäure wusch¹⁾. Beim ersten Ausschütteln färbte sich die Benzol-Lösung hellgelb, die Säure ziemlich dunkelgelb mit intensiv grüner Fluorescenz. Nach 5-maligem Ausschütteln waren beide Flüssigkeiten nahezu farblos; als aber die Waschsäuren 24 Stunden gestanden hatten, waren sie bedeutend nachgedunkelt und zeigten auch sämmtlich Fluorescenz, wenn auch die letzten Fractionen viel weniger als die erste. Diese Erscheinungen sind wohl bestimmt darauf zurückzuführen, dass die Schwefelsäure aus der Benzol-Lösung kleine Mengen Phenylxanthen aufnimmt, welche sich an der Luft allmählich zu Phenylxanthidrol oxydiren.

Die Benzol-Lösung hinterliess das Phenylxanthen auf dem Wasserbade als ein schwach gelbliches Oel, welches beim Erkalten in sehr charakteristischer Weise strahlig erstarrte. Die Krystalle gaben ein gelbes Pulver; dasselbe schmolz bei 139—140° zu einer gelben Flüssigkeit. Es war also durch diese Operation keine Erhöhung, sondern sogar eine geringe Herabdrückung des Schmelzpunktes erzielt worden.

Ich behandelte nun einen Theil des Ullmann'schen Präparates in genau gleicher Weise mit Benzol und Schwefelsäure. Die dabei beobachteten Erscheinungen waren dieselben wie eben beschrieben, nur waren Färbung und Fluorescenz der Schwefelsäure nicht so stark. Auch hier wurde die Benzol-Lösung nach 5-maliger Behandlung mit Schwefelsäure abgedampft und hinterliess den Körper als gelbliches Oel, dessen Erstarrung sich genau so vollzog wie im vorigen Falle. Der Schmelzpunkt war 140—142°, die Schmelze war gelb; eine gleichzeitig an demselben Thermometer vorgenommene Controllschmelzung des Ullmann'schen Originalpräparats ergab wieder 144—145°. Demnach war auch dieses Präparat durch die Behandlung mit Benzol und Schwefelsäure unreiner geworden.

Schliesslich machte mich Hr. Dr. W. Borsum, der frühere Mitarbeiter des Hrn. Ullmann, der gegenwärtig in meinem Laboratorium arbeitet, darauf aufmerksam, dass es sich als zweckmässig erwiesen habe, bei der fraglichen Behandlung thiophenfreies Benzol zu verwenden. Ich habe daher auch hiermit noch einen Versuch gemacht, und zwar I mit Ullmann's ursprünglichem Präparate, II mit dem meinigen, welches allerdings die Benzol-Schwefelsäure-Behandlung schon durchgemacht hatte, da mir ein anderes nicht mehr

¹⁾ Vergl. diese Berichte 35, 1811 [1902]

zur Verfügung stand. Die Erscheinungen waren wieder wie vorher, nur in beiden Fällen die Färbungen und die Fluorescenz schwächer.

Schmp. I 142—143°. II 138—139°.

Auch bei Benutzung von thiophenfreiem Benzol war also der Schmp. von I um 2—3° herabgegangen.

Um nichts unversucht zu lassen, habe ich dann noch mein Präparat II aus kochendem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Es wurde hierdurch ganz farblos — mehr als Ullmann's Präparat, welches einen schwachen Stich in's Gelbliche hat. Der Schmelzpunkt wurde wieder vergleichsweise mit Ullmann's Originalpräparat bestimmt: er lag bei 140—141°. Die Schmelze war farblos.

Die kleine Differenz im Schmelzpunkte war also nicht zu beseitigen. Alle übrigen Eigenschaften der beiden Präparate zeigen dagegen eine so weitgehende Uebereinstimmung — z. B. auch die Neigung zur Unterkühlung und die sehr charakteristische Erscheinung des Erstarrens —, dass ich an der Identität nicht zweifle. Die früher von mir angenommene Constitution des Körpers $C_{19}H_{14}O$ hat demnach durch die Untersuchung der HHrn. Ullmann und Engi eine erfreuliche Bestätigung gefunden.

Braunschweig, Technische Hochschule. Laboratorium für analytische und technische Chemie.

69. R. Nietzki und Alfred Humann: Ueber Nitro-dioxy-chinonsulfosäure.

(Eingegangen am 19. Januar 1905.)

Die von Hesse entdeckte Dichlor-hydrochinon-disulfosäure tauscht bekanntlich ihre beiden Chloratome leicht gegen andere Radicale aus; wir haben nun untersucht, wie sich dieser Körper gegen salpetrigsaure Salze verhält. Wie Nef gezeigt hat, entsteht bei der Einwirkung von Nitriten auf Tetrachlorchinon Nitranilsäure. Nach den Versuchen des Einen von uns (R. Nietzki) ist aber die Nitranilsäure durchaus nicht das einzige Product der Reaction. Namentlich bildet sich stets das inzwischen von Kehrman beschriebene Chlor-nitrodioxychinon. Dieser Umstand sowie die überhaupt nicht der Theorie entsprechende Ausbeute veranlassten, dass man für die Darstellung der Nitranilsäure wieder auf die alte Methode (aus Diacetylhydrochinon) zurückgekommen ist.