

Äthylendiamids der Fall ist. Falls dieses Resultat sich bestätigen sollte, so hätten wir hier ein neues Argument zugunsten der Werner'schen Auffassungswiese derartiger Verbindungen, für welche ebenso, wie z. B. beim Maleinsäureanhydrid, nur eine einzige, nämlich die *cis*-Konfiguration, wegen des cyclischen Baues des Moleküls existenzfähig erscheint.

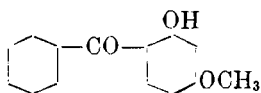
St. Petersburg, März 1910.

**190. Hugo Kauffmann und Paul Pannwitz:  
Derivate des Resorcins.**

(Eingegangen am 9. April 1910.)

Um weitere Erfahrungen über die Reduzierbarkeit substituierter Triphenylcarbinole zu sammeln<sup>1)</sup>, haben wir das 2,4-Dimethoxytriphenylcarbinol dargestellt. Wir haben bei dieser Gelegenheit zugleich auch das 2,4-Dimethoxy-benzophenon, aus dem das Carbinol mit Magnesiumbrombenzol entsteht, etwas näher studiert.

Das 2,4-Dimethoxy-benzophenon bildet sich in guter Ausbeute aus Resorcindimethyläther und Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Seine Konstitution ergibt sich sehr einfach daraus, daß beim Verseifen mit Aluminiumchlorid das schon von Döbner<sup>2)</sup> und ferner von Komarowsky und v. Kostanecki<sup>3)</sup> untersuchte Benzoresorcins entsteht. Das Hauptprodukt dieser Verseifung ist der Monomethyläther des Benzoresorcins, dem wahrscheinlich die Konstitution:



zukommt. Dieser Monomethyläther ist nur schwach gelblich, vielleicht sogar weiß, während der analoge, ihm isomere Äther des Benzohydrochinons, den H. Kauffmann und A. Grombach herstellten und beschrieben<sup>4)</sup>, im Vergleiche dazu intensiv gelb erscheint. Es dürfte hier wieder der Verteilungssatz der Auxochrome hereinspielen, nach welchem

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 2702 [1905]; **41**, 4423 [1908].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **210**, 256 [1881].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **27**, 1997 [1894], siehe auch E. Fischer, Ann. d. Chem. **371**, 303 [1910].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **344**, 47 [1894]. Dieser isomere Äther schmilzt bei 83–84° und nicht, wie versehentlich angegeben wurde, bei 78°.

bekanntlich die Derivate des Hydrochinons tiefer farbig sind als die des Resorcins.

Das 2.4-Dimethoxy-benzophenon zeigt einige auffallende Reaktionsstörungen. Wir haben unter wechselnden Versuchsbedingungen mit Anilin auf das Keton eingewirkt<sup>1)</sup>, ohne jedoch das gewünschte 2.4-Dimethoxy-benzophenonphenylimin erhalten zu können. Nur ein einziges Mal bildete sich eine Substanz, die in braungelben Nadeln vom Schmp 139° krystallisierte und vielleicht das Imin war. Sie spaltete beim Kochen mit Salzsäure Anilin ab, das sich durch Diazotieren und Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol nachweisen ließ; ihre Menge war aber für eine Analyse nicht ausreichend, und bei späteren Versuchen trat sie nicht mehr auf. Als wir das Imin auf dem Umweg über das Ketonchlorid zu gewinnen versuchten, bot sich eine neue Störung dar.

Das Keton setzt sich mit Phosphorpentachlorid nicht zum Ketonchlorid um, sondern wird chloriert. Diese Wirkung des Phosphorpentachlorids verläuft ganz glatt, und man kann auf diesem Wege leichter und in viel größerer Ausbeute das Monochlor-2.4-dimethoxy-benzophenon darstellen als durch direkte Behandlung mit Chlor. Das Carbonyl dieses gechlorten Produktes scheint gleichfalls Störungen zu unterliegen, denn auch bei erneuter Einwirkung von Phosphorpentachlorid wurde kein Ketonchlorid, sondern nur das gechlorte Keton zurückerhalten.

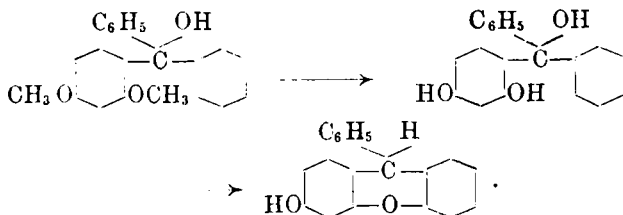
Das 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol ist eine weiße Substanz, die mit konzentrierter Schwefelsäure dunkelrote Halochromie zeigt. Das isomere 2.5-Carbinol gibt eine fast undurchsichtige, tief blaugrüne<sup>2)</sup>, also sehr viel vertieftere Färbung, so daß auch bei der Halochromie der Verteilungssatz der Auxochrome zu gelten scheint. Damit stimmt überein, daß das von F. Sachs und R. Thonet<sup>3)</sup> beschriebene 3.4-Carbinol, das wir in den Rahmen unserer Untersuchung zogen, sich ähnlich wie das 2.4-Derivat verhält und gleichfalls nur eine rote Färbung liefert. Der Vorzug, welchen die Hydrochinonderivate bezüglich der Farbenvertiefung genießen, ist hiernach ganz offenkundig.

Das 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol ist leicht reduzierbar; doch soll hierüber Näheres nicht in dieser Arbeit, sondern in anderem Zusammenhange berichtet werden. Von Interesse ist sein Verhalten gegen Aluminiumchlorid, welches eine leichte und glatte Umwandlung in eine Substanz von der empirischen Formel  $C_{19}H_{14}O_2$  bewirkt. Dieses Produkt, dessen Lösung in konzentrierter Schwefelsäure sich durch

<sup>1)</sup> Gräbe, diese Berichte **32**, 1678 [1899].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **344**, 62 [1905].    <sup>3)</sup> Diese Berichte **37**, 3333 [1904].

eine herrliche, an das Fluorescein erinnernde grüne Fluoreszenz auszeichnet, ist vermutlich als ein Xanthenderivat anzusprechen und kommt wohl dadurch zustande, daß zuerst Verseifung eintritt. Das Zwischenprodukt erleidet dann eine ähnliche Umlagerung, wie sie v. Baeyer und Diehl beim *o*-Oxy-triphenylcarbinol beobachteten<sup>1)</sup>:



Die Substanz wäre hiernach als 3-Oxy-9-phenyl-xanthen aufzufassen. Sie ist alkalilöslich, und daß nur ein einziges Hydroxyl anwesend ist, haben wir durch Benzoylierung und Methylierung nachgewiesen. Wie die Substanz selbst, zeigen Benzoat und Methyläther die gleiche Fluoreszenz mit Schwefelsäure.

1. Zur Herstellung des 2,4-Dimethoxy-benzophenons benutzten wir genau dieselbe Vorschrift, welche H. Kauffmann und A. Grombach für das 2,5-Derivat ausgearbeitet haben<sup>2)</sup>. Das Produkt ist noch durch eine gelbe Beimengung verunreinigt; wir haben es daher im Vakuum destilliert, wo es bei  $218^\circ$  (unkorr.) unter 10 mm Druck übergang, und nachher in alkoholischer Lösung zwei Stunden lang mit Tierkohle behandelt. Hierauf wurde es noch zweimal aus Alkohol krystallisiert und dadurch in einem für die weiteren, präparativen Arbeiten hinlänglich reinen Zustande erhalten. Die Ausbeute aus 100 g Resorcindimethyläther betrug 140–150 g Keton, also 80–85 % der Theorie.

Für die Analyse und gewisse optische Untersuchungen wurde ein Teil der Substanz 11-mal aus Alkohol und schließlich noch einmal aus Ligroin krystallisiert.

0.1850 g Sbst.: 0.5038 g  $\text{CO}_2$ , 0.0948 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Ber. C 74.38, H 5.78.

Gef. » 74.27, » 5.73.

Das 2,4-Dimethoxy-benzophenon bildet einen rein weißen Körper vom Schmp.  $83^\circ$ , der leicht löslich ist in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, schwerer in Äther und Ligroin und so gut wie unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien<sup>3)</sup>. Er färbt sich

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **354**, 170 [1907].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **344**, 46 [1905].

<sup>3)</sup> Das 2,4-Dimethoxy-benzophenon wurde auch schon von B. König und St. v. Kostanecki gewonnen, welche jedoch den Schmelzpunkt bei  $87$ – $88^\circ$  fanden. Diese Berichte **39**, 4028 [1906].

mit konzentrierter Schwefelsäure gelb, zeigt also keine so vertiefte Halochromie wie das 2.5-Isomere, das eine orangerote Färbung gibt. Diese Halochromie unterwirft sich somit ebenfalls dem Verteilungssatz der Auxochrome.

Das 2-Oxy-4-methoxy-benzophenon, das sich bei der Synthese als Nebenprodukt, aber nur in geringen Mengen bildet, stellten wir nach folgendem Verfahren her. Die Lösung von 20 g Dimethoxybenzophenon in 30 g Schwefelkohlenstoff wird unter Umschütteln ratenweise mit 16 g feingepulvertem Aluminiumchlorid versetzt, wobei unter Erwärmung lebhafte Reaktion eintritt. Man kocht eine halbe Stunde am Rückflußkühler, verjagt den Schwefelkohlenstoff und zersetzt das erkaltete Reaktionsgemisch mit Eiswasser. Man wäscht das sich ansammelnde braune Öl mehrmals mit Wasser und entzieht ihm durch zweimaliges Auskochen mit verdünnter Sodalösung zuerst das Benzoresorcin, dann durch Auskochen mit 5-prozentiger Natronlauge das Oxy-methoxy-benzophenon. Der noch bleibende Rückstand schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 83°, ist also unverseiftes Keton. Aus der Sodalösung erhält man durch Ansäuern das Benzoresorcin als voluminösen Niederschlag, der, abfiltriert und aus heißem Wasser krystallisiert, weiße Nadeln vom Schmp. 144° liefert. Aus dem Natronlaugenauszug wird durch Salzsäure das Oxy-methoxy-benzophenon ausgefällt; man gewinnt es bei der Krystallisation aus Ligroin in Form langer, feiner, gelblicher Nadeln, deren Farbe beim Liegen an der Luft leicht etwas nachdunkelt. Die Ausbeute beträgt 8 g und diejenige an Benzoresorcin etwa 0.5 g; unverseift bleiben ungefähr 6 g Keton.

Analyse des Oxy-methoxy-benzophenons:

0.1873 g Sbst.: 0.5049 g CO<sub>2</sub>, 0.0914 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 73.68, H 5.26.

Gef. » 73.52, » 5.34.

Analyse des Benzoresorcins:

0.1723 g Sbst.: 0.4606 g CO<sub>2</sub>, 0.0724 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 72.90, H 4.67.

Gef. » 72.77, » 4.81.

Das Oxy-methoxy-benzophenon schmilzt bei 62° und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich<sup>1)</sup>. Es wird von verdünntem Alkali leicht aufgenommen, aber durch Hinzufügen stärkerer Lauge aus dieser Lösung ausgesalzen. Mit Eisenchlorid gibt es in

<sup>1)</sup> B. König und St. v. Kostanecki, welche die Substanz durch Methylieren des Benzoresorcins erhielten, geben 66° an. Diese Berichte **39**, 4028 [1906].

alkoholischer Lösung eine dunkelrote Lösung. Behandlung der alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat verwandelt die Substanz in Dimethoxy-benzophenon zurück.

Das Phenylhydrazon des 2,4-Dimethoxy-benzophenons scheidet sich aus einer Eisessiglösung der beiden Bestandteile bei längerem Stehen aus. Man erhält es durch Umkrystallisieren aus Alkohol, in welchem es schwerer löslich ist als das Keton, in gelblichen Nadeln vom Schmp. 146°.

0.3442 g Sbst.: 27.0 ccm N (27°, 742 mm).

$C_{21}H_{20}N_2O_2$ . Ber. N 8.41. Gef. N 8.40.

Das Oxim des 2,4-Dimethoxy-benzophenons tritt in zwei isomeren Formen auf, die verschieden stark sauer sind und sich in alkalisch-alkoholischer Lösung leicht bilden. Wir trennten die Isomeren teils durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Natronlauge, teils durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol; da die Oxime im Rahmen der vorliegenden Arbeit kein weiteres Interesse darboten, haben wir auf ihre nähere Untersuchung verzichtet und auch nicht geprüft, ob die Trennung eine vollständige war. Wir erhielten die Schmp. 175° und 162°; das höher schmelzende Isomere ist schwächer sauer und in Alkohol etwas löslicher als das andere. Beide Formen lösen sich ziemlich schwer in Alkohol, leichter in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig.

Oxim vom Schmp. 162°. 0.1554 g Sbst.: 7.7 ccm N (26°, 744 mm).

$C_{15}H_{15}NO_2$ . Ber. N 5.41. Gef. N 5.35.

Oxim vom Schmp. 175°. 0.1603 g Sbst.: 7.9 ccm N (24°, 744 mm).

$C_{15}H_{15}NO_2$ . Ber. N 5.41. Gef. N 5.24.

2,4-Dimethoxy-nitro-benzophenon,  $(CH_3O)_2(NO_2)C_6H_2.CO.C_6H_5$ .

Einige Versuche, das 2,4-Dimethoxybenzophenon zu nitrieren, verliefen ergebnislos. Nach verschiedenen Bemühungen gelang es uns auf folgendem Wege, geringe Mengen einer Nitroverbindung zu fassen, die vermutlich die Nitrogruppe im Resorcinkern birgt, und zwar in der Stellung 5. In 25 g konzentrierter Salpetersäure (1.350) wurden unter Kühlung 5 g Keton eingetragen, wobei das letztere sich sofort zu einem dunkelgrünen Öl verflüssigte. Das Reaktionsgemisch wurde unter häufigem Umschütteln einige Stunden stehen gelassen und dann auf Eis gegossen; dabei erstarrte das Öl zu einer harten Masse, die bei längerer Berührung mit Wasser eine intensiv rote Farbe annahm. Das rote Reaktionsprodukt wurde in alkoholischer Lösung mit Tierkohle behandelt und gab nach fünfmaliger Krystallisation aus Alkohol schwach rötliche, fast weiße Blättchen, die bei 153° schmolzen.

0.1172 g Sbst.: 5.2 ccm N (23°, 742 mm).

$C_{15}H_{13}NO_5$ . Ber. N 4.88. Gef. N 4.99.

Die sehr schlechte Ausbeute machte eine nähere Untersuchung dieses Stoffes nicht lohnend.

2. Monochlor-2,4-dimethoxy-benzophenon. Diese chlorhaltige Verbindung begegnete uns, als wir das Ketonchlorid darzustellen versuchten. Sie kann auf folgende Weise durch direkte Einwirkung von Chlor gewonnen werden. Man löst 5 g Keton in 40 g Eisessig und leitet 1.5 g Chlor ein. Es scheidet sich dann ein weißer Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren und Krystallisieren aus Alkohol weiße Krystalle vom Schmp.  $144^{\circ}$  gibt. Die Ausbeute an diesem Produkt ist schlecht. Die Hauptmenge des Materials findet sich noch im Eisessig, aus welchem durch Wasser ein gelbes, bald erstarrendes Öl ausgeschieden wird, das an Alkohol noch etwas von der bei  $144^{\circ}$  schmelzenden Substanz abgibt, in der Hauptsache aber aus viel schwerer löslichen Stoffen besteht. Das bei  $144^{\circ}$  schmelzende Produkt ist das Monochlorketon.

0.1698 g Sbst.: 0.0870 g AgCl. — 0.1960 g Sbst.: 0.1016 g AgCl.

$C_{15}H_{13}ClO_3$ . Ber. Cl 12.82. Gef. Cl 12.67, 12.81.

In quantitativer Ausbeute entsteht das gechlorte Keton, wenn man die Halogeneinführung mit Hilfe von Phosphorpentachlorid vornimmt. Die chlorierende Wirkung dieser Phosphorverbindung ist schon mehrfach beobachtet worden; sie bleibt jedoch, wie L. H. Cone und C. S. Robinson<sup>1)</sup> zeigten, gerade beim Benzophenon selbst aus; sie tritt bei unserem Keton offenbar deswegen so leicht ein, weil die beiden zu einander metaständigen Methoxyle die Reaktionsfähigkeit des Benzolkerns stark erhöhen. Man löst 5 g Keton in 15 g Chloroform und fügt unter Schütteln 5 g Phosphorpentachlorid zu, welches unter Erwärmung mit gelber Farbe in Lösung geht. Man kocht kurze Zeit, etwa eine Viertel- bis eine halbe Stunde, verjagt das Chloroform und nimmt den Rückstand in Äther auf. Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen beim Abdunsten weiße Krystalle, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schon ganz rein sind und bei  $144^{\circ}$  schmelzen.

0.1755 g Sbst.: 0.4179 g  $CO_2$ , 0.0766 g  $H_2O$ . — 0.1645 g Sbst.: 0.0848 g AgCl. — 0.1699 g Sbst.: 0.0874 g AgCl.

$C_{15}H_{13}ClO_3$ . Ber. C 65.11, H 4.70, Cl 12.82.

Gef. » 64.94, » 4.88, » 12.74, 12.72.

Das gechlorte Keton liefert mit konzentrierter Schwefelsäure eine rote Halochromie. Das Chlor sitzt wahrscheinlich in Stellung 5 im Resorcinkern.

3. Die Darstellung des 2,4-Dimethoxy-triphenylcarbinols geschah in der Weise, daß zu einer aus 30 g Brombenzol und 4.8 g Magnesium bereiteten Grignardschen Lösung eine ätherische

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 2160 [1907].

Lösung von 30 g Keton zugegeben wurde. Nach kurzem Kochen wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt, der Äther mit Soda gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und schließlich abdestilliert. Der Rückstand wurde viermal aus Alkohol krystallisiert und so das gesuchte Carbinol in farblosen, tafelförmigen Krystallen vom Schmp. 138° gewonnen. Die Ausbeute betrug 35 g oder rund 90 % der Theorie.

0.1824 g Sbst.: 0.5262 g CO<sub>2</sub>, 0.1037 g H<sub>2</sub>O. — 0.1513 g Sbst.: 0.4362 g CO<sub>2</sub>, 0.0858 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 78.75, H 6.25.  
Gef. » 78.68, 78.63, » 6.36, 6.34.

Das Carbinol ist ziemlich leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Ligroin. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelroter Farbe und fällt bei Wasserzusatz wieder unverändert aus. Die Substanz wird von alkoholischem Kali, auch bei 5-stündigem Kochen nicht angegriffen. Eine Mischung von Eisessig und verdünnter Schwefelsäure, welche nach v. Baeyer und Villiger<sup>1)</sup> entmethylierend z. B. auf das *p*-Methoxy-triphenylcarbinol wirkt, rief bei unserem Carbinol eine Abspaltung von Resorcindimethyläther hervor.

Die Reduktion des Carbinols zum 2,4-Dimethoxy-triphenylmethan vollzieht sich außerordentlich leicht. 5 g Carbinol werden in 50 g Eisessig gelöst und 10 g Zinkstaub in kleinen Portionen in die siedende rotgelbe Flüssigkeit eingetragen. Die Farbe der Lösung verschwindet nach viertelstündigem Kochen, und damit ist die Reduktion beendet. Man gießt in Wasser und kocht den zusammengeballten Zinkstaub nochmals mit Eisessig aus. Das ausgeschiedene Reduktionsprodukt bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Blättchen, die bei 124° schmelzen.

0.1401 g Sbst.: 0.4253 g CO<sub>2</sub>, 0.0816 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 82.90, H 6.58.  
Gef. » 82.79, » 6.52.

Die Substanz ist leichter löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, schwerer in kaltem Eisessig und noch weniger in Alkohol, Äther und Ligroin. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe. Sie wird, wie übrigens auch das Carbinol, durch Phosphorpentachlorid glatt in ein Monochlorderivat verwandelt.

4. Die Bildung von 3-Oxy-9-phenyl-xanthen bemerkten wir, als wir versuchten, das 2,4-Dimethoxy-triphenylcarbinol mit Hilfe von Aluminiumchlorid ähnlich wie unser Dimethoxyketon zu verseifen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 2791 [1903].

10 g 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol werden in 50 g Schwefelkohlenstoff gelöst und nach und nach mit 10 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Man kocht das rote Gemisch zehn Minuten lang, destilliert den Schwefelkohlenstoff ab, zersetzt den dunklen Rückstand mit Eiswasser und zieht ihn mit etwa fünfprozentiger Natronlauge aus. Die gelbe, alkalische Lösung wird mit Tierkohle behandelt und liefert dann nach dem Ansäuern das Reaktionsprodukt in schwach bräunlichen Flocken, und zwar in einer Ausbeute von 8 g. Die vollständige Reinigung der Substanz ist sehr mühsam. Nach vielen Versuchen erwies es sich schließlich am zweckmäßigsten, sie wiederholt aus verdünntem Alkohol zu krystallisieren. Durch achtmalige Krystallisation wurde so das Oxy-phenyl-xanthen in weißen, verfilzten Nadelchen gewonnen, die nur noch, wenn sie in etwas größeren Mengen angehäuft sind, einen ganz minimalen, bräunlichen Schein besitzen. In den alkoholischen Mutterlauge n bleibt eine ekelhaft riechende Substanz zurück, deren Bildung wohl auf den angewandten Schwefelkohlenstoff zurückzuführen ist<sup>1)</sup>. Unser Xanthen-derivat ist sehr schwer völlig verbrennlich und muß bei der Analyse sorgfältig mit feinem Kupferoxyd gemischt werden.

0.2085 g Sbst.: 0.6349 g CO<sub>2</sub>, 0.0982 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.21, H 5.11.

Gef. » 83.05, » 5.27.

Das Oxy-phenyl-xanthen schmilzt bei 196°, ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in Benzol, sehr schwer in kochendem Wasser und in Tetrachlorkohlenstoff, nahezu unlöslich in Ligroin. Die Lösung in verdünnter Natronlauge ist farblos mit schwacher violetter Fluorescenz und bräunt sich an der Luft allmählich. Ob diese violette Fluorescenz und die intensiv grüne, welche in konzentrierter Schwefelsäure auftritt, von der Substanz selbst oder von noch vorhandenen minimalen Verunreinigungen herrühren oder auf die Entstehung geringer Mengen anderer Produkte hindeuten, bedarf noch der näheren Prüfung. Eisenchlorid gibt keine Färbung mit der alkoholischen Lösung der Substanz.

Die Bildung von Xanthen-derivaten unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid scheint noch bei manchen anderen Triphenylcarbinolen möglich zu sein. Außer der Gegenwart eines zum Carbinol-Kohlenstoff orthoständigen Methoxyls dürften aber noch andere Umstände mit hereinsprechen; bei einigen Vorversuchen beobachteten wir, daß z. B. das *o,p'*-Dimethoxy-triphenylcarbinol, welches seine

<sup>1)</sup> Der Schwefelkohlenstoff kann bei der Reaktion durch Benzol ersetzt oder überhaupt jegliches Lösungsmittel ganz weggelassen werden.



beiden Methoxyle in analoger Stellung wie in unserem Carbinol, jedoch auf zwei verschiedene Ringe verteilt, enthält, anscheinend leichter ein Oxyfuchson als ein Xanthen erzeugt. Es wäre zu erwarten gewesen, daß aus beiden Carbinolen ein und dasselbe Oxyphenylxanthen sich bildet.

Das 3-Methoxy-9-phenyl-xanthen wird in fast quantitativer Ausbeute gewonnen, wenn man die Alkylierung mit Dimethylsulfat vornimmt. Die alkalische Lösung des Oxyxanthens scheidet beim Schütteln mit überschüssigem Dimethylsulfat den Methyläther sofort in festem Zustand ab. Man gewinnt ihn durch Krystallisation aus Alkohol in fast weißen, stäbchenartigen Krystallen vom Schmp. 158°. Bei der Elementaranalyse muß er gleichfalls mit Kupferoxyd gemischt werden.

0.1926 g Sbst.: 0.5870 g CO<sub>2</sub>, 0.0976 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.33, H 5.56.

Gef. » 83.12, » 5.68.

Dieser Methyläther ist schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Alkohol. In Äther, auch in Eisessig löst er sich bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig; reichlicher wird er von Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform aufgenommen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist wie die des Oxy-phenyl-xanthens gelb gefärbt und fluoresciert, namentlich bei Verwendung geringer Substanzmengen, prächtig grün.

Das Benzoyl-3-oxy-9-phenyl-xanthen entsteht leicht nach der Schotten-Baumannschen Methode. Aus Eisessig mehrmals krystallisiert, bildet die Substanz weiße, lunge, dünne Prismen, die bei 194° schmelzen und denen ein ganz schwacher, bräunlicher Stich anhaftet. Die Substanz verbrennt bei der Analyse ebenfalls sehr schwer.

0.1875 g Sbst.: 0.5662 g CO<sub>2</sub>, 0.0829 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 82.54, H 4.76.

Gef. » 82.36, » 4.95.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie beim Methyläther, ebenso das Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure.