

Zur Kenntniss der Euxanthongruppe.

(Aus dem Laboratorium des Prof. V. Meyer in Zürich.)

Von **Eduard Spiegler.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1884.)

Die im hiesigen Laboratorium zahlreich angestellten Versuche haben die grosse Reactionsfähigkeit zwischen Ketonen und Aldehyden einerseits und Hydroxylamin andererseits in überzeugendster Weise dargethan, so dass die Fähigkeit, mit Hydroxylamin zu reagiren, als sämtlichen Gliedern dieser beiden Körperclassen zukommend, betrachtet werden muss. Und in der That hat man diese Reaction schon mehrfach zur Lösung von Constitutionsfragen verwendet.

Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Prof. Dr. V. Meyer, habe ich es nun unternommen, das Verhalten einiger aromatischer Ketone gegen Hydroxylamin zu untersuchen.

Hiezu nahm ich zuerst das Diphenylenketon $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \rangle \text{CO}$,

das ich nach Wittenberg und Meyer¹ durch Destillation von Phenanthrenchinon über gelbes Bleioxyd erhalten habe. Das Diphenylenketon wurde in wenig Alkohol gelöst, demselben etwas mehr als die äquivalente Menge salzsauren Hydroxylamins, gelöst in möglichst wenig Wasser, beigefügt und hierauf noch so viel Alkohol zugesetzt, bis die Lösung klar erschien. Das Gemisch wurde dann einige Stunden am Wasserbade erhitzt, der Alkohol zum grössten Theile verjagt und Wasser zugesetzt; von dem entstandenen Niederschlage wurde abfiltrirt und dieser selbst zur Entfernung des unverbrauchten Hydroxylamins mit Wasser so

¹ Berl. Berichte XVI, S. 502.

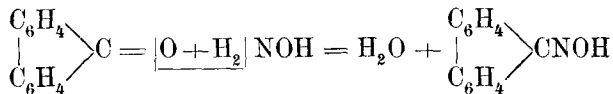
lange gewaschen, bis das Filtrat Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirte. Der anfangs röthliche, nach Kochen mit Thierkohle und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Niederschlag stellt schöne blassgelbe Krystalle dar, deren Schmelzpunkt bei 192° C. liegt.

Die Stickstoffbestimmung bestätigte, dass die so erhaltene Verbindung der Erwartung gemäss einem Diphenylenacetoxim entspricht.

0·237 Grm. Substanz ergaben 15·5 CC. feuchten Stickstoff, Barometerstand 730 Mm., Temperatur 15° C.

Für	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{CNOH}$
Berechnet	Gefunden
$\underbrace{\hspace{2cm}}_{7\cdot17}$	$\underbrace{\hspace{2cm}}_{7\cdot34}$

Die Reaction verlief demnach nach folgender Gleichung:



Es wurde nun ein salzsaures Salz dieser Verbindung dargestellt. Eine kleine Menge Diphenylenacetoxim wurde in trockenem Ather gelöst und durch die Lösung ein Strom getrockneten Salzsäuregases so lange geleitet, als noch ein Niederschlag entstand. Von diesem wurde möglichst schnell abfiltrirt und derselbe über Schwefelsäure getrocknet.

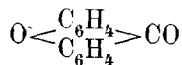
Die Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

0·282 Grm. Substanz lieferten 0·1725 Grm. Ag Cl = 0·04267 Cl, d. i. für

Für	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{CNOH} \cdot \text{HCl}$
Berechnet	Gefunden
$\underbrace{\hspace{2cm}}_{15\cdot33}$	$\underbrace{\hspace{2cm}}_{15\cdot13}$

Nachdem aus dem Diphenylenketon der entsprechende Isosnitrosokörper mit Leichtigkeit erhalten werden konnte, war es

nun von grossem Interesse zu untersuchen, in welcher Weise sich wohl das Diphenylenketonoxyd, dessen Formel gewöhnlich



geschrieben wird, dem Hydroxylamin gegenüber verhalte.

Das Diphenylenketonoxyd unterscheidet sich ja nach dieser Formel vom Diphenylenketon nur durch den Mehrgehalt von einem Sauerstoffatom, während die gegenseitige Bindung der beiden Benzolkerne gelöst ist. Das Diphenylenketonoxyd selbst wurde nach W. H. Perkins' Methode¹ durch Destillation von Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid im Molecularverhältnisse von 1 : 1½ leicht in grösserer Menge erhalten.

Auf Grund aller bekannten Erfahrungen hatte man nun alle Ursache anzunehmen, dass, wenn das Diphenylenketonoxyd wirklich ein Keton ist, es bei Behandlung mit freiem oder salzsaurem Hydroxylamin in die entsprechende Isonitroverbindung übergehen müsse.

Alle darauf gerichteten Versuche blieben indess erfolglos.

Tagelang wurde sowohl mit freiem als mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler gekocht; immer und immer wieder gelangte man zur unveränderten Substanz mit ihrem Smp 173° C. und der charakteristischen, prachtvoll himmelblauen Fluorescenz in concentrirter Schwefelsäure. Ebenso erfolglos erwies sich das Erhitzen der alkoholischen Lösung im Einschmelzrohr mit freiem oder salzsaurem Hydroxylamin bis auf 180°. Auch die verschiedensten Abänderungen der Concentration der Lösung, sowie auch der Zusatz von wasserentziehenden Mitteln (Chlorzink) führten zu keinem anderen Resultate.

Da nun ausser dem Diphenylenketonoxyd nur noch das Euxanthon, für welches die Formel $O \left\langle \begin{array}{c} C_6H_3OH \\ C_6H_3OH \end{array} \right\rangle CO$ üblich ist, nach dem Schema $O \left\langle \begin{array}{c} R \\ R \end{array} \right\rangle CO$ constituirt ist, wurde im Anschluss an obige Versuche das Verhalten des Euxanthons zu Hydroxylamin geprüft.

¹ Berl. Berichte XVI, S. 339.

Zur Darstellung des Euxanthon¹ diente der Jaune indien genannte gelbe Farbstoff, und zwar die billigste Sorte desselben, welche die reichste Ausbeute von dieser Substanz gewährt.² Das Euxanthon wurde nun in gleicher Weise wie das Diphenylenketonoxyd unter allen möglichen Bedingungen mit Hydroxylamin behandelt, doch ohne dass es möglich gewesen wäre, einen Isonitrosokörper zu erhalten.

Da nun Hydroxylamin auf Diphenylenketonoxyd und Euxanthon ohne Einwirkung geblieben war, so versuchte ich, ob sich nicht vielleicht in diesem Falle das Phenylhydrazin, das nach den Untersuchungen von E. Fischer in ganz analoger Weise auf Ketonsauerstoff einwirkt, reactionsfähiger zeigen würde. Man hat bei der Behandlung mit freiem Phenylhydrazin den Vortheil, dass man nicht erst eines Lösungsmittels bedarf, sondern die Körper gleich direct mit der flüssigen Base zusammenbringen kann. Das Phenylhydrazin selbst konnte mit grosser Leichtigkeit in grösseren Mengen nach der Methode von M. T. Lecco und V. Meyer³ dargestellt werden.

Allein weder das Euxanthon noch das Diphenylenketonoxyd wurden selbst bei mehrtägiger Behandlung auf dem Wasserbade weder durch essigsäures, noch durch freies Phenylhydrazin verändert.

Diese negativen Resultate stehen nun im Widerspruch mit allem, was bisher über die Reactionsfähigkeit des Ketonsauerstoffes bekannt ist. Man könnte nun annehmen, dass die Gegenwart von weiteren Sauerstoffatomen in diesen Verbindungen die Einwirkung von Hydroxylamin verhindere. Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, unterwarf ich p. Dioxybenzophenon $C_6H_4(OH)CO C_6H_4(OH)$ der Hydroxylaminreaction.

Die Darstellung⁴ geschah in der Weise, dass vier Theile Ätzkali und ein Theil Phenolphthalein zusammengeschmolzen wurden; die Schmelze wurde in Wasser gelöst und die wässrige Lösung mit Thierkohle gekocht. Aus der alkalischen Lösung wurde dann

¹ Liebig's Annalen, Bd. 155, S. 157.

² Berl. Berichte XVI, S. 864.

³ Berl. Berichte XVI, S. 2976.

⁴ Liebig's Annalen, Bd. 202, S. 126.

durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure bis zur schwachsauren Reaction das Dioxybenzophenon gefällt, vom Niederschlage abfiltrirt, derselbe so lange mit Wasser gekocht, bis kein Geruch nach Benzoëssäure mehr vorhanden war und darauf durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen gereinigt. Den Schmelzpunkt des reinen Präparates fand ich übereinstimmend mit Burkhardt und Baeyer bei 206° C. (Gail gibt 210° an).

Das Dioxybenzophenon wurde nun in Alkohol gelöst und der Lösung eine überschüssige Menge freien Hydroxylamins (aus dem salzsauren durch Zusatz von Soda bis zur schwach alkalischen Reaction erhalten) zugesetzt, hierauf noch so viel Alkohol zugethan, bis die Lösung klar war. Nachdem das Ganze zwei Tage lang auf dem Wasserbade sich selbst überlassen worden war, wurde der Alkohol zum grössten Theil verjagt, Wasser zugesetzt und mit Äther ausgezogen.

Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb auf dem Uhrglase ein gelbes Öl, das sich als stickstoffhältig erwies, aber erst nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Eine Stickstoffbestimmung ergab: 0.252 Grm. Substanz lieferten 14.4 CC feuchten Stickstoff. Barometerstand 723 Mm. Temperatur 15° ; für $C_6H_4OH.CNOH.C_6H_4OH$

Berechnet	Gefunden
6.11%	6.35%

Aus diesem Versuche geht hervor, dass die Gegenwart weiterer Sauerstoffatome für die Reactionsfähigkeit des Keton-sauerstoffs gegen Hydroxylamin belanglos ist. Allerdings hat man es im Dioxybenzophenon mit Hydroxylsauerstoff zu thun, während im Diphenylenketonoxyd, wenn ihm die gewöhnliche Constitutionsformel wirklich zukommt, der Sauerstoff mit beiden Valenzen an Phenylgruppen gebunden ist.

Einem ferneren Einwande, dass vielleicht die hohe moleculare Zusammensetzung des Euxanthons und Diphenylenketonoxys die Einwirkung des Hydroxylamins zu verhindern im Stande sei, wurde dadurch begegnet, dass es gelang, aus einer Verbindung von noch grösserem Moleculargewicht, dem Phenyl- α -Naphtylketon, ein Isonitrosoderivat zu erhalten.

Zur Darstellung des Ketons¹ wurde ein Gemenge von überschüssigem Naphtalin mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Zink erhitzt, bis keine Salzsäurenebel mehr entwichen. Das hiebei gewonnene Gemisch von Phenyl- α -Naphtylketon und Phenyl- β -Naphtylketon wurde durch fractionirte Krystallisation getrennt und das so gewonnene Phenyl- α -Naphtylketon mit salzsaurem Hydroxylamin behandelt.

Nach zwölfstündiger Einwirkung auf dem Wasserbade wurde der Alkohol verjagt, sodann mit Wasser versetzt, wobei sich die Flüssigkeit milchig trübt, und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein gelbes Öl, das sich als stickstoffhaltig erwies.

Die Verbrennung ergab:

0·2165 Grm. Substanz gaben 0·6535 Grm. CO₂ =
= 0·1781 Grm. C und

0·219 Grm. H₂O = 0·01322 Grm. H

für C₆H₅CNOH·C₁₀H₇

	Berechnet	Gefunden
C =	82·59 ⁰ / ₁₀	82·30 ⁰ / ₁₀
H =	5·63	5·09

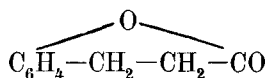
So konnte denn nach diesem Versuche das hohe Moleculargewicht des Diphenylenketonoxyds und Euxanths nicht als Ursache angesehen werden, wesshalb diese Körper nicht mit Hydroxylamin reagiren, zumal da schon frühere Versuche ergeben hatten, dass so hoch moleculare Körper wie Benzil, Phenanthrenchinon, Anthraquinon leicht Isonitrosokörper geben.

Alle diese Versuche scheinen dafür zu sprechen, dass die bisher angenommenen Ketonformeln des Diphenylenketonoxyds und Euxanths zu verlassen seien. Für die Aufstellung einer neuen Formel liegen nun wenig directe Anhaltspunkte vor. Der Thatsache, dass die beiden Substanzen Hydroxylamin gegenüber nicht reactionsfähig sind, würde eine Anschauung Rechnung tragen, nach welcher die beiden Verbindungen laktonähnliche Constitution haben.

¹ Grucarevic und Merz, Berl. Berichte VI, S. 1246.

Dass α und γ Laktone nicht mit Hydroxylamin reagiren, wurde schon durch frühere Untersuchungen festgestellt.

Ich habe nun auch ein Δ Lakton, das Cumarin

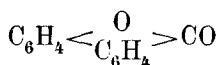


der Einwirkung mit Hydroxylamin unterworfen und hiebei gefunden, dass dieser Körper ebenfalls nicht im Stande ist, die Gruppe NOH aufzunehmen.

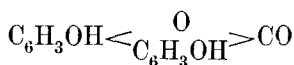
1 Grm. Cumarin wurde mit einer überschüssigen Menge salzsauren Hydroxylamins in zugeschmolzenem Rohr 10 Stunden lang auf 150°C . erhitzt.

Aufnahme von Stickstoff konnte nicht beobachtet werden.

Es scheint also nach diesem Versuch allgemein gültige Regel zu sein, dass alle Arten von Laktonen Hydroxylamin gegenüber indifferent sind. Die beiden Körper, als Laktone aufgefasst, hätten die folgenden Formeln:

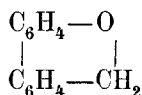


Diphenylenketonoxyd und



Euxanthon.

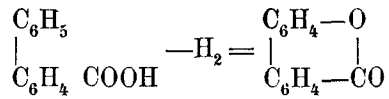
Es ist mir nun allerdings nicht gelungen, diese Körper auf das Diphenil zurückzuführen. Andererseits kann indessen die Reduction des Diphenylenketonoxydes zu Diphenylenmethanoxyd nicht als Argument gegen die Laktonformel angeführt werden, da dieser Körper ebenso die Struktur



besitzen kann.

Indessen scheint dafür eine sonst unverständliche Synthese des sogenannten Diphenylenketonoxyds zu sprechen.

R. Richter¹ erhielt dasselbe aus dem Natriumsalz der Orthodiphenylcarbonsäure und Phosphoroxydchlorid. Diese Reaktion kann man folgendermassen auffassen:



¹ Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 28, S. 278.
