

auf, welche namentlich bei 130° reichlichst ist und gegen 180° aufhört, weil sie dann vollendet ist. Der vom überschüssigen Anilin befreite Rückstand gab Fehrmann Zahlen, welche dem Chlorhydrat des Phenylauramins entsprechen. Ich kann diese Beobachtungen vollkommen bestätigen und habe zur Controlle eine Chlorbestimmung des so erhaltenen Products ausgeführt, welche mit der Formel $C_{23}H_{26}N_3Cl$ gleichfalls stimmt.

Gef. Cl 9.6. Ber. Cl 9.3.

Bei Anwendung von reinem Methylanilin trat unter denselben Versuchsbedingungen keine merkliche Ammoniakentwicklung ein und aus der Schmelze liess sich nur unverändertes Auraminchlorhydrat isoliren.

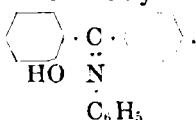
Gef. Cl 12.0. Ber. Cl 11.7.

Nach dem Entfernen des Methylanilins mittels Aether, lieferte der Rückstand sowohl auf Zusatz von Ammoniak wie von verdünnter Natronlauge, die mit Eis gekühlt war, nur Auraminbase. Die Thatsache, dass durch Anilin das salzsaure Auramin leicht in Phenylauramin übergeht und unter denselben Versuchsbedingungen nicht durch Methylanilin verändert wird, steht vollkommen mit der Ansicht im Einklang, dass auch in den Auraminsalzen die Gruppe $C:NH$ vorhanden ist. Ich bin daher von Neuem und zwar vor Allem auf Grund der Untersuchung der Ketonimine und Ketonphenylimine in der Ansicht bestärkt worden, dass im Auramin wie in dessen Salzen das Gefärbtsein durch den Atomcomplex $C:NH$ bedingt ist und dieselben als Ketoniminverbindungen aufzufassen sind. Die chromophore Gruppe $C:NH$ steht in Betreff des Einflusses auf das Gefärbtsein so ziemlich in der Mitte zwischen den beiden Chromophoren CO und CS .

256. C. Graebe und F. Keller: Ueber Orthoderivate des Benzophenonphenylimins.

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Im Folgenden werden wir diejenigen Verbindungen beschreiben, welche wir durch directe Condensation von Anilin mit den Orthosubstitutionsproducten des Benzophenons erhalten haben. Zur Darstellung im Kleinen haben wir das Gemenge der betreffenden Körper in einem Reagensrohr erwärmt, welches in ein mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes Kölbchen tauchte. Zur Beobachtung der Temperatur befand sich das Thermometer direct in dem Gemenge. Will man grössere Mengen darstellen, so benutzt man zweckmässig Kolben und ein Oelbad.

Phenylimin des *o*-Oxybenzophenons,

Beim Erwärmen von *o*-Oxybenzophenon und Anilin bemerkt man den Beginn der Reaction bei 130°. Es wurden gleiche Gewichtsmengen beider Körper gemischt und die Temperatur während 2—3 Stunden auf 190—200° (im Gemenge gemessen) gehalten, wobei das überschüssige Anilin zum grössten Theil mit dem gebildeten Wasser verdampfte. Die Reactionsmasse liefert, aus Alkohol krystallisirt, das *o*-Oxybenzophenonphenylimin sofort rein und in sehr guter Ausbeute.

0.1442 g Sbst.: 0.4438 g CO₂, 0.0732 g H₂O.

0.2780 g Sbst.: 12.4 ccm N (24°, 729 mm).

C₁₉H₁₅ON. Ber. C 83.52, H 5.50, N 5.12.

Gef. » 83.72, » 5.63, » 5.00.

Es krystallisirt in intensiv gefärbten, goldgelben Säulen und schmilzt bei 138.5° (corr.). In Wasser ist es unlöslich; in heissem Alkohol löst es sich reichlich, weniger in kaltem. Wässrige Alkalien lösen es nicht; fügt man aber zu einer alkoholischen Lösung einige Tropfen Natronlauge und dann Wasser, so entsteht keine Fällung, wie dies der Fall ist, wenn man kein Alkali zugegeben hat. In Salzsäure von ungefähr 18 pCt. löst es sich mit gelber Farbe, und Wasser scheidet es wieder unverändert aus. Lässt man die Lösung längere Zeit stehen, so entfärbt sie sich unter Rückbildung von *o*-Oxybenzophenon; beim Erwärmen der salzsauren Lösung tritt dieses Zerfallen rasch ein. Beim Kochen mit Wasser bleibt das Phenylimin unverändert; beim Erhitzen mit Wasser auf 150° erfolgt Spaltung in Oxybenzophenon und Anilin.

Ein Acetylderivat. C₆H₅ · C(: N · C₆H₅) · C₆H₄ · O · COCH₃, bildet sich beim Erwärmen des Oxybenzophenonphenylimins mit Essigsäureanhydrid und besteht, aus Alkohol krystallisirt, aus ganz hellgelben, fast farblosen Blättchen vom Schmp. 129°.

0.1583 g Sbst.: 0.4663 g CO₂, 0.0778 g H₂O.

0.2680 g Sbst.: 10.6 ccm N (15°, 730 mm).

C₂₁H₁₇O₃N. Ber. C 80.00, H 5.40, N 4.44.

Gef. » 80.33, » 5.45, » 4.43.

Erwärmt man es ganz mässig mit Salzsäure von 18 pCt., so geht es mit gelber Farbe in Lösung; es scheidet sich dann ein gelbes Salz aus, dessen Zusammensetzung einem Chlorhydrat entspricht.

0.3301 g Sbst.: 0.1254 g AgCl.

C₃₁H₁₉O₃NCl. Ber. Cl 10.09. Gef. Cl 9.70.

Beim Kochen mit Wasser zerfällt das Salz in Oxybenzophenon, Anilin und Essigsäure.

Das Phenylimin des *o*-Methoxybenzophenons, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, haben wir direct aus dem *o*-Methoxybenzophenon durch Erhitzen mit Anilin dargestellt, um zu untersuchen, wie weit das Hydroxyl im Vergleich mit Methoxyl befördernd auf die Phenyliminbildung wirkt. Es hat sich daraus ergeben, dass das Methoxybenzophenon ein längeres Erhitzen mit Anilin nöthig macht, wie das Oxybenzophenon. Es wurde daher zur Darstellung 1 Theil *o*-Methoxybenzophenon mit 3 Theilen Anilin während sechs Stunden auf 200° erhitzt. Aus dem Reactionsproducte wurde dann durch wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol der Methyläther des Oxybenzophenonphenylamins rein erhalten. Er bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 77° .

0.1206 g Subst.: 0.3705 g CO_2 , 0.0659 g H_2O .

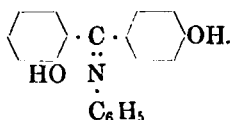
0.2283 g Subst.: 11 ccm N (10° , 711 mm).

$C_{20}H_{17}ON$. Ber. C 83.62, H 5.90, N 4.87.

Gef. » 83.78, » 6.04, » 4.95.

Von der nicht methyilirten Verbindung unterscheidet er sich dadurch, dass eine alkoholische Lösung auch nach Zusatz von Alkali sofort durch Wasser gefällt wird. Gegen Salzsäure verhält es sich wie das *o*-Oxybenzophenonphenylimin.

Phenylimin des 2.4'-Dioxybenzophenons,



Gleiche Gewichte 2.4'-Dioxybenzophenon und Anilin wurden während drei Stunden auf $190-200^\circ$ erhitzt und die Reactionsmasse aus Alkohol krystallisirt. Das 2.4'-Dioxybenzophenonphenylimin bildet intensiv dunkelgelb gefärbte Nadeln oder Säulen und schmilzt bei 214° . In Alkalien löst es sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur; beim Kochen mit Alkali wird Anilin abgespalten. Mit Salzsäure bildet es ein gelbes Chlorhydrat, welches sich beim Kochen mit Wasser zersetzt.

Ausser der Analyse wurde auch eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt, um für eine der hier beschriebenen Verbindungen auch die Molekulargrösse sicher festzustellen.

0.1307 g Subst.: 0.3792 g CO_2 , 0.0642 g H_2O .

0.2622 g Subst. und 14.78 g Phenol gaben 0.455° Erniedrigung des Gefrierpunktes.

$C_{19}H_{15}O_2N$. Ber. C 78.91, H 5.12.

Gef. » 79.12, » 5.45.

Mol.-Gewicht: Ber. 289. Gef. 287.

Durch Essigsäureanhydrid entsteht ein grünlich-gelbes Diacetyl-derivat, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{COCH}_3)]_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

0.1299 g Sbst.: 0.3523 g CO_2 , 0.0638 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 73.99, H 5.09.

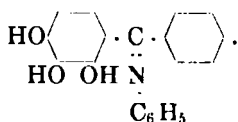
Gef. » 73.97, » 5.28.

In Salzsäure von 18 pCt. löst es sich kalt langsam und besser bei ganz mässigem Erwärmen; es scheidet sich nach einiger Zeit ein hellgelbes Chlorhydrat, $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{ClH}$, aus.

0.4821 g Sbst.: 0.1717 g AgCl .

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{NCl}$. Ber. Cl 8.79. Gef. Cl 8.69.

Phenylimin des 2.3.4-Trioxylbenzophenons,



5 g wasserfreies Alizarin gelb A¹⁾ wurden mit 3.5—4 g Anilin erhitzt. Bei 140° trat lebhafte Wasserentwicklung auf, welche bei 175° fast aufhörte. Es wurde zum Verdampfen des überschüssigen Anilins und zur Vollendung der Reaction etwa zwei Stunden auf 200° erwärmt, dann Alkohol hinzugefügt, und da sich nichts ausschied, etwas Essigsäure zugegeben und die Flüssigkeit dann in Wasser gegossen. Die gefällte braungelbe Substanz wurde abfiltrirt und ausgewaschen und nach dem Trocknen direct analysirt.

0.1264 g Sbst.: 0.3446 g CO_2 , 0.0598 g H_2O .

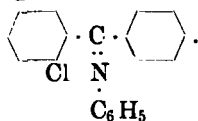
0.3019 g Sbst.: 11.6 ccm N (15°, 729 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 74.71, H 4.91, N 4.59.

Gef. » 74.34, » 5.22, » 4.31.

Die Ausbeute war fast quantitativ. Das Trioxylbenzophenon-phenylimid schmilzt bei 95°, es ist in Wasser unlöslich und löst sich leicht in Alkohol und in Alkalien mit gelber Farbe. Carbonate lösen es in der Kälte nicht, aber beim Erwärmen. Salzsäure von 18 pCt. löst es mit gelber Farbe; beim Kochen dieser Lösung tritt Zersetzung ein.

¹⁾ Für das Alizarin gelb A hatten Eichengrün und ich angenommen, dass von den beiden möglichen Formeln diejenige die wahrscheinlichere ist, nach der es ein 2,3,4- und nicht ein 3,4,5-Derivat ist. Später sprachen sich auch Noelting und Alf. Meyer in demselben Sinne aus. Die Beobachtung, dass dieser Farbstoff mit Anilin ebenso leicht reagirt, wie die anderen Oxybenzophenone, welche ein Hydroxyl in Orthostellung enthalten, ist eine neue Bestätigung dieser Annahme.

Phenylimin des *o*-Chlorbenzophenons,

Das *o*-Chlorbenzophenon hatte Overton¹⁾ als ein gegen 330° siedendes Oel nach der Friedel-Craft'schen Reaction aus *o*-Chlorbenzoylchlorid erhalten, welches er aus Salicylsäure darstellte. Da sich aber jetzt die *o*-Chlorbenzoesäure leicht vollkommen rein aus Anthranilsäure oder reinem *o*-Toluidin erhalten lässt, so wendet man besser diese Säure als Ausgangsmaterial an. Wir erhielten so das *o*-Chlorbenzophenon anfangs als Oel, welches aber nach längerem Stehen fest wurde. Ganz rein erstarrt es leicht, schmilzt bei 45.5° und destillirt 24° höher als Benzophenon, also bei 330° (corr.). Aus einem Gemenge von Chloroform und Ligroin lässt es sich in Form gut ausgebildeter Tafeln erhalten. Gleiche Gewichtsmengen dieses *o*-Chlorbenzophenons und Anilins wurden 3—4 Stunden auf 200° erhitzt. Aus dem Rückstand wurden durch Krystallisation aus Alkohol hellgelbe Nadeln oder Säulen erhalten, welche in fein vertheiltem Zustand fast farblos erschienen. Im geschmolzenen Zustand tritt die gelbe Farbe aber deutlich auf. Sie schmelzen bei 128°, sind wenig in Alkohol und leicht in Chloroform löslich. Die Lösungen sind gelb und concentrirte Lösungen in Chloroform intensiv gelb.

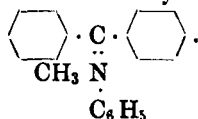
0.3205 g Subst.: 13.6 cm N (15°, 730 mm).

0.2420 g Subst.: 0.1238 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NCl}$. Ber. N 4.81, Cl 12.16.

Gef. » 4.77, » 12.60.

In mässig concentrirter Salzsäure löst sich das Chlorbenzophenonphenylimin mit gelber Farbe. Beim Kochen wie längerem Stehen tritt Entfärbung ein und scheidet sich *o*-Chlorbenzophenon aus. Beim Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoff auf 140—150° wurde ein Oel erhalten, welches Schwefel enthielt und dessen Analyse für ein Gemenge von Chlorbenzophenon und Chlorthiobenzophenon spricht.

Phenylimin des *o*-Methylbenzophenons,

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde 1 Theil *o*-Tolylphenylketon mit 3 Theilen Anilin während 5—6 Stunden auf 200° erhitzt und dann der Rückstand mit Alkohol behandelt, welcher das unver-

¹⁾ Diese Berichte 26, 23.

änderte Keton und das nicht verdampfte Anilin löste. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden lange Säulen von ganz hellgelber Farbe erhalten, die aber geschmolzen eine starke gelbe Färbung annahmen, ebenso waren die Lösungen gefärbt. Salzsäure von 18 pCt. löst das Phenylimin und beim Kochen wird Tolylphenylketon regeneriert. Das *o*-Methylbenzophenonphenylimin schmilzt bei 104.5°.

0.1940 g Sbst.: 0.6276 g CO₂, 0.1104 g H₂O.

0.2328 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 728 mm).

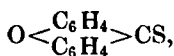
C₂₀H₁₇N. Ber. C 88.56, H 6.27, N 5.16.

Gef. » 88.23, » 6.31, » 5.46.

257. C. Graebe und P. Röder: Ueber das Oxim und das Phenylhydrazon des Xanthons.

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täufer.)

Die Thatsache, dass Xanthon und Euxanthon weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin Condensationsproducte liefern, hatte vor Jahren V. Meyer, sowie E. Spiegler¹⁾ veranlasst, die Körper der Euxanthongruppe als Lactone aufzufassen. Gestützt auf das Verhalten des Xanthons konnten Graebe und Feer²⁾ jedoch den Nachweis liefern, dass dasselbe, der älteren Ansicht entsprechend, als Ringketon aufgefasst werden muss, und in der Bildung des Xanthons aus Phenylsalicylsäure fand der Eine³⁾ von uns einen weiteren entscheidenden Beweis für diese Auffassung. Es ist uns nun gelungen, das Phenylhydrazon des Xanthons aus dem Thioderivat,



zu erhalten. Diesen neuen schwefelhaltigen Körper wollen wir zum Unterschied von dem früher von Graebe und Schulthess beschriebenen Thioxanthon, $\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} > \text{CO}$, welches sich Hydroxylamin und Phenylhydrazin gegenüber wie das Xanthon indifferent verhält, als Xanthion bezeichnen, entsprechend den Beschlüssen des Genfer Nomenclaturcongresses. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieses Xanthions dient das Einwirkungsproduct von Anilin auf Xanthonsäure.

¹⁾ Diese Berichte 17, 808 u. 810.

²⁾ Diese Berichte 19, 2607.

³⁾ Graebe, diese Berichte 21, 501.