

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 regenerirt. 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).

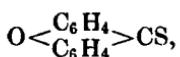
C₂₀H₁₇N. Ber. C 88.56, H 6.27, N 5.16.

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. Tänber.)

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, S < C₆H₄ > 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.

Xanthonphenylimin, $O < \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{smallmatrix} > C:N.C_6H_5$.

Zur Darstellung dieser Verbindung erwärmt man gleiche Gewichtstheile 2.21-Dioxybenzophenon und Anilin; bei 130° tritt Reaction unter Wasserabspaltung ein. Man steigert allmählich die Temperatur und hält sie (in der Reactionsmasse gemessen) 2—3 Stunden auf ungefähr 200° , wobei der grösste Theil des überschüssigen Anilins sich verflüchtigt. Der Rückstand wird dann mit wenig Alkohol behandelt, welcher das nicht verdampfte Anilin löst, während das Xanthonphenylimin ungelöst bleibt. Aus der Mutterlauge kann man noch eine geringe Menge desselben durch Zusatz von verdünnter Essigsäure gewinnen. Aus heissem Alkohol erhält man es in Form goldgelber Krystalle, welche bei 134.5° schmelzen. In heissem Alkohol ist es ziemlich reichlich und in kaltem wenig löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. In concentrirter Salzsäure löst es sich, und bei genügender Concentration scheidet sich ein intensiv gelb gefärbtes Chlorhydrat aus. Beim Kochen mit Wasser zerfällt dieses Salz in Xanthon und Anilin. In Alkalien löst sich das Xanthonphenylimin nicht. Beim Glühen desselben mit Zinkstaub wurde Xanthen erhalten.

0.1388 g Sbst.: 0.4280 g CO_2 , 0.0596 g H_2O .

0.1279 g Sbst.: 6.2 ccm N (17.5° , 731 mm).

$C_{13}H_{13}ON$. Ber. C 84.02, H 4.84, N 5.17.
Gef. » 84.09, » 4.78, » 5.40.

Xanthion, $O < \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{smallmatrix} > CS$.

Man löst das Xanthonphenylimin in heissem Alkohol, sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff und lässt über Nacht stehen. Das Xanthion scheidet sich hierbei allmählich aus.

Das Xanthion krystallisiert in langen Nadeln, welche in Folge eines sehr starken Dichroismus dunkelroth oder braunroth erscheinen. Im durchfallenden Licht sind sie gelb; auch aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt erscheinen sie gelb. In heissem Alkohol ist es ziemlich reichlich, weniger in kaltem löslich. Die Farbe der Lösung ist grün, erscheint aber wegen starker Fluorescenz roth oder rothbraun. Schwefelkohlenstoff, welcher das Xanthion sehr leicht löst, liefert eine intensiv grüne, kaum fluorescirende Flüssigkeit. Concentrirtre Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Das Xanthion schmilzt bei 156° .

Die Zusammensetzung entspricht obiger Formel.

0.1442 g Sbst.: 0.3848 g CO , 0.0517 g H_2O .

0.1500 g Sbst.: 0.0172 g SO_4Ba .

$C_{13}H_8OS$. Ber. C 73.19, H 3.79, S 15.23.
Gef. » 72.80, » 4.01, » 15.70.

Verhalten des Xanthions gegen Hydroxylamin. Eine alkoholische Lösung von Xanthion wurde mit salzaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat am aufsteigenden Kühler erhitzt; es trat nach und nach vollständige Entfärbung ein. Auf Wasserzusatz schied sich ein farbloser krystallinischer Körper aus, der stickstoffhaltig und schwefelfrei ist. Er schmilzt bei 161°. Concentrirté Schwefelsäure löst ihn mit hellgelber Farbe und blauer Fluorescenz. In Salzsäure ist er löslich und wird auf Wasserzusatz wieder gefällt. Aetznatron löst ihn nur schwierig. Beim Kochen mit Salzsäure wird Xanthon erhalten.

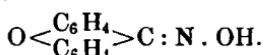
0.1189 g Sbst.: 0.3211 g CO₂, 0.0463 g H₂O.

0.2232 g Sbst.: 13.7 ccm N (17°, 719.8 mm).

C₁₃H₉O₂N. Ber. C 73.88, H 4.34, N 6.65.

Gef. » 73.65, » 4.32, » 6.74.

Es hat sich also aus Xanthion das entsprechende Oxim, das **Xanthonoxim** gebildet:



Phenylhydrazon des Xanthons, O < $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix}$ > C : N . NH . C₆H₅.

Das Xanthion wird mit überschüssigem Phenylhydrazin (annähernd zwei Mol.-Gew.) in alkoholischer Lösung während 4—5 Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt, wobei die Farbe der Lösung sich ändert und gelb wird. Durch Umkristallisiren aus Alkohol erhält man goldgelbe Nadeln, welche bei 152° schmelzen. Sollte etwas Xanthion nicht umgewandelt sein, so bleibt es in der Mutterlauge. In heissem Alkohol ist das Hydrazon ziemlich reichlich und wenig in kaltem löslich. Concentrirté Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Mit concentrirter Salzsäure übergossen, entsteht ein orangegelbes, schwerlösliches Salz, welches sich bei mässigem Erwärmen in der Salzsäure mit orangegelber Farbe löst. Beim Kochen dieser Lösung scheidet sich Xanthon in Form farbloser oder hellgelber Nadeln aus. Die aus Xanthion erhaltene stickstoffhaltige Verbindung ist also das Phenylhydrazon des Xanthons.

0.1084 g Sbst.: 9.6 ccm N (18°, 719.8 ccm).

C₁₉H₁₄ON₂. Ber. N 9.77. Gef. N 9.65.

Genf, Universitätslaboratorium.