

**90. F. Kehrman: Über Farbstoffe der Methylenblau-Gruppe.  
II. Phenyl-Derivate des Methylenblaus und des Thionins.**

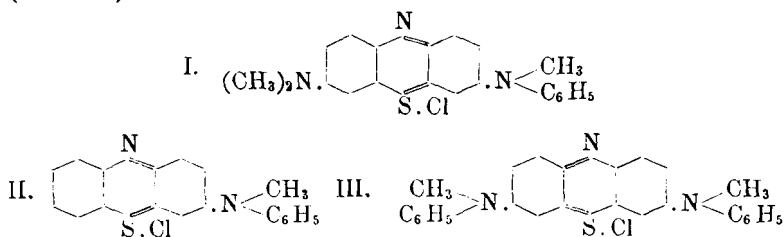
(Gemeinsam mit Adrien Robert und Maurice Sandoz.)

(Eingegangen am 25. März 1916.)

Geb. Rat Ehrlich hatte vor ungefähr einem Jahre dem einen von uns gegenüber brieflich den Wunsch geäußert, ein Methylenblau in den Kreis seiner chemotherapeutischen Forschungen ziehen zu können, welches an Stelle eines Methyls eine Phenyl-Gruppe enthielte.

Derartige Substanzen waren bisher unbekannt, und wir mußten zunächst nach einem Verfahren zur Darstellung suchen.

Zwei Wege schienen offen zu stehen, nämlich erstens die Methylierung der beiden bisher bekannten Phenyl-Thionine, des Mono<sup>1)</sup> und des symmetrischen Di-Derivates<sup>2)</sup>, und zweitens der direkte Aufbau, ausgehend vom Thiodiphenylamin. Den erstgenannten Weg haben wir nicht beschritten, da der zweite sichere Erfolg versprach und auch in der Tat zum gewünschten Resultat geführt hat. Zur Darstellung des von Ehrlich verlangten Monophenyl-Methylenblaus (Formel I):



haben wir Phenazthionium-Salz zuerst mit einem Molekül Methylanilin kondensiert und das so erhaltene Salz (Formel II) mit Dimethylamin umgesetzt. Zu unserer nicht geringen Überraschung fanden wir, daß der Ersatz eines Methyls im Methylenblau durch Phenyl nicht denjenigen optischen Erfolg hat, den man erwarten konnte, nämlich eine merkliche Verschiebung des Farbtons nach Grün. Im Gegenteil zeigt das spektroskopische Bild des Sichtbaren eine kleine, aber doch unzweideutige Verschiebung des Haupt-Maximums im entgegengesetzten Sinne, während subjektiv ein Unterschied im Farbton zwischen Methylenblau und seinem Monophenylderivat nur für sehr geübte Augen wahrnehmbar ist. Dieses unerwartete Resultat macht es wünschenswert zu untersuchen, was geschehen werde, wenn eine größere Anzahl von Methyl-Gruppen durch Phenyle ersetzt würden.

<sup>1)</sup> B. 33, 3293 [1900].

<sup>2)</sup> A. 322, 41 [1902].

Wir sind deswegen zur Synthese des symmetrischen Diphenyldimethyl-thionins (Formel III) geschritten, indem wir Phenazthionium mit zwei Molekeln Methylanilin kuppelten.

Der optische Erfolg war nun aber nicht etwa wieder der gleiche, sondern es trat jetzt normalerweise eine deutliche Verschiebung des Hauptmaximums in der Richtung nach Infra-Rot auf, während subjektiv auch hier kaum etwas zu sehen ist.

Es erschien daher nötig, das Gebiet weiter auszubauen und womöglich andere Farbstoffklassen einzubeziehen, insbesondere die Azonium-, Azonium- und Triphenylmethan-Farbstoffe. Wir behalten uns Mitteilung darüber vor und wollen nachstehend zuerst über verschiedene Phenyl-Derivate des Methylenblaus und des Thionins berichten.

#### A. Synthese phenylierter Methylenblaus und Thionine. (Mit A. Robert.)

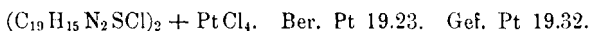
##### Salze des 3-[Methyl-anilino]-phenazthioniums (Formel II der Einleitung).

Gleiche Gewichtsmengen Thiodiphenylamin und Monomethylanilin wurden in der eben ausreichenden Menge Alkohol kochend gelöst und noch heiß tropfenweise, aber ziemlich rasch, mit einer 4 Molekülen entsprechenden Menge  $\text{FeCl}_3$ , berechnet auf 1 Molekül Thiodiphenylamin und gelöst in Alkohol unter Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure, versetzt. Die Lösung färbt sich schnell dunkelgrün und scheidet bald einen undeutlich krystallinischen Niederschlag des Eisenchlorid-Doppelsalzes des Farbstoffes aus.

Man gießt die Reaktionsmasse in eine geräumige Porzellanschale, spült den Kolben mit Wasser nach und läßt an der Luft stehen. Nachdem der größte Teil des Alkohols verdunstet ist, salzt man mit festem  $\text{NaCl}$  das Eisendoppelsalz in Gestalt eines dunkel schmutzigrünen Pulvers völlig aus, saugt ab, wäscht mit gesättigter Kochsalzlösung, erschöpft dann den Rückstand durch wiederholtes Ausziehen mit der eben hinreichenden Menge Wasser von 50°, filtriert den Auszug und sättigt die dunkelgrüne Lösung mit festem Natriumnitrat.

Das anfangs als dunkelgrünes Öl ausgesalzene Nitrat des Farbstoffs verwandelt sich nach längerem Stehen in violettschimmernde Krystalle, ist jedoch noch unrein und muß nochmals in Wasser gelöst, filtriert und ausgesalzen werden. So dargestellt, bildet es grünschwarze, schwach violettschimmernde Prismen, welche sich äußerst leicht in Wasser und Alkohol mit dunkelgrüner Farbe auflösen.

Das Chloroplatinat fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff zur Lösung des Nitrats in Gestalt eines dunkelgrünen, anfangs flockigen, aber schnell dicht und krystallinisch werdenden Niederschlags aus, welcher in kaltem Wasser sehr wenig, bedeutend mehr in siedendem mit grüner Farbe löslich ist. Es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

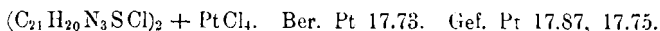


Das Bromid kann aus der Nitrat-Lösung durch zweimal wiederholtes Aussalzen mit festem Bromnatrium in dunkeln körnigen Krystallen mit schwachem Bronzeglanz leicht rein erhalten werden, ebenso das Sulfat durch Aussalzen mit festem Ammoniumsulfat. In Wasser sind beide Salze sehr leicht löslich, dahingegen ist das Perchlorat, welches auf Zusatz von wäßriger Kaliumperchlorat-Lösung zu der Lösung der übrigen Salze sich sehr vollständig in Gestalt eines violettbraunen, dichten, krystallinischen Niederschlags ausscheidet, in kaltem Wasser sehr wenig, etwas mehr in siedendem löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst diese Salze mit trüber violettbrauner Farbe, welche auf Wasserzusatz in grün übergeht.

Zusatz von Alkalicarbonaten und Ammoniak zu den grünen Salzlösungen bewirkt bei Zimmertemperatur keine sofortige Veränderung, bei längerem Stehen oder schnell beim Erwärmen hingegen Rotfärbung, wobei Phenazthion entsteht. Ätzlaugen bewirken diese Reaktion schnell schon in der Kälte.

#### Salze des Trimethyl-phenyl-thionins (Formel I der Einleitung).

Zur Darstellung des Nitrats wurde die kalte alkoholische Lösung des 3-Methylanilino-phenazthionium-Nitrats tropfenweise unter Umschütteln mit einer 5-prozentigen alkoholischen Dimethylamin-Lösung versetzt, bis die deutlich danach riechende Flüssigkeit nach einigem Stehen tief und grünstichig-blau geworden war. Dann wurde sie in einer flachen Porzellan-Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen und der krystallinische Rückstand mit heißem Wasser erschöpft. Die vereinigten und filtrierten, dunkelblauen Auszüge schieden auf Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure eine reichliche Krystallisation des Salzes aus, welches noch zweimal aus heißem Wasser durch Salpetersäure ausgeschieden in metallisch grünen Nadeln rein erhalten wurde. Zum Zweck der Analyse haben wir daraus das Chloroplatinat dargestellt, welches sich zunächst in Gestalt voluminöser dunkelblauer Flocken ausscheidet, die nach kurzem Erwärmen der Fällung auf dem Wasserbade in einen dichten krystallinischen graublauen Niederschlag übergehen. Dieser ist in Wasser sehr wenig löslich und läßt sich leicht auswaschen und bei 110° trocknen.



Konzentrierte Schwefelsäure löst mit olivengrüner Farbe, welche auf Zusatz von Wasser über blaugrün in blau übergeht.

Versetzt man die verdünnte wäßrige Lösung mit Alkalicarbonaten oder Ammoniak bei Zimmertemperatur und schüttelt sofort mit Äther, so bleibt dieser farblos. Ätzalkalien bewirken schnell Zersetzung und der Äther wird rot.

Das Jodid ist in kaltem Wasser sehr wenig, etwas mehr in siedendem löslich, ebenso das Perchlorat.

#### Salze des symmetrischen Dimethyl-diphenyl-thionins (Formel III der Einleitung).

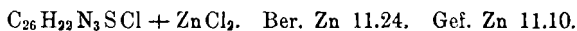
Die kalte alkoholische Lösung des 3-Methylanilino-phenazthionium-nitrats wurde mit überschüssigem Methylanilin versetzt und die nach einigem Stehen tiefblau gewordene Lösung in einer Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der dunkelblaue, kupferglänzende, lackartige Rückstand wurde zuerst mit siedendem Wasser erschöpft, wobei jedoch ein Teil des Farbstoffs hartnäckig den harzigen Verunreinigungen anhaftet. Um diesen zu gewinnen, wurde das Ungelöste in Alkohol gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure bis zur Entfernung des Alkohols Wasserdampf eingeleitet. Ist auch jetzt der Rückstand noch blau, so muß das Verfahren öfter wiederholt werden. Sämtliche wäßrigen Auszüge sind dunkelblau gefärbt und werden vereinigt. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es schließlich, ein krystallinisches Chlorzink-Doppelsalz daraus zu erhalten. Zu dessen Darstellung wurde die blaue Lösung zuerst mit ziemlich viel wäßriger Chlorzink-Lösung versetzt und dann mit Kochsalz ausgesalzen. Der zunächst flockige dunkelblaue Niederschlag wird durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade dicht und krystallinisch und ist dann gut filtrierbar. Erwärmt man aber zu lange und zu stark, so sintert er zusammen und wird harzig. Man saugt ab, trocknet im Exsiccator oder auch an der Luft und löst dann heiß in der eben ausreichenden Menge Alkohol, versetzt mit einigen Tropfen konzentrierter wäßriger Chlorzink-Lösung und läßt erkalten. Nach einigen Tagen haben sich kupferglänzende Nadeln abgeschieden, welche abgesaugt, mit kaltem Chlorzink-haltigem Alkohol gewaschen und zur völligen Reinigung nochmals aus Alkohol umgelöst werden.

Läßt man die alkoholischen Mutterlaugen an der Luft langsam freiwillig verdunsten, so scheidet sich zuerst noch etwas von demselben Chlorzink-Doppelsalz aus, während die davon befreite Mutterlauge schließlich rotviolett wird. Dieselbe enthält einen intensiv rotvioletten stark basischen Farbstoff, welcher noch der Untersuchung

harrt und wahrscheinlich 2,3-Di-[methyl-anilino]-phenazthionium ist (Formel IV). Außerdem bildet sich etwas Phenazthion.

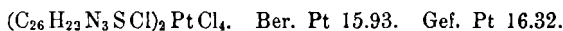


Zur Bestimmung des Zinkgehaltes<sup>1)</sup> wurde eine Probe des Doppelsalzes bei 110° getrocknet.



In Wasser ist das Doppelsalz auch in der Hitze nicht gerade leicht löslich, in Alkohol sehr leicht löslich. Diese Lösungen sind intensiv dunkelblau gefärbt.

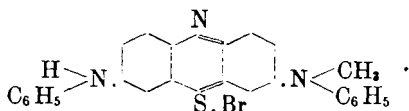
Das Chloroplatinat fällt aus der wäßrigen heißen Lösung des Zink-Doppelsalzes in Gestalt eines dichten blauvioletten Pulvers und ist in Wasser unlöslich. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.



Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist schmutzig olivengrün, ihre Farbe geht auf Wasserzusatz über blaugrün in blau über.

Gegenüber Alkalicarbonaten, Ammoniak und Ätzalkalien verhält sich der Körper wie das Monophenyl-trimethyl-thionin resp. wie Methyleneblau. Jodid und Perchlorat bilden in Wasser kaum lösliche dunkelblaue Niederschläge.

Diphenyl-monomethyl-thionin,



Das Bromid wurde durch Einwirkung von Anilin auf 3-Methyl-anilino-phenazthioniumbromid erhalten. Zu seiner Darstellung wird zunächst das soeben beschriebene Verfahren eingeschlagen unter Ersatz des Methylanilins durch Anilin. Der nach dem Verdunsten des Alkohols und überschüssigen Anilins verbleibende Rückstand wurde jedoch direkt in kochendem Alkohol aufgenommen. Die nötigenfalls etwas konzentrierte Lösung schied nach einigem Stehen metallgrüne Nadelchen aus, welche zur Reinigung noch zweimal aus siedendem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Bromwasserstoff umkrystallisiert wurden. Metallisch-grüne verfilzte Nadelchen, in kaltem Wasser kaum, etwas mehr in heißem, ziemlich gut in siedendem, etwas ver-

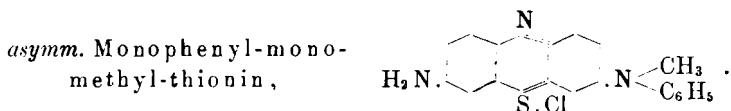
<sup>1)</sup> Die Analyse ist von Hrn. M. Sandoz ausgeführt.

dünntem Alkohol und in Eisessig löslich. Diese Lösungen sind grünlichblau gefärbt. Zur Darstellung der Base wurde die alkoholische Lösung mit Ammoniak versetzt, mit Wasser verdünnt, der dunkelvioletten Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden messingglänzende Nadelchen erhalten, welche bei  $145^{\circ}$  schmolzen, in Wasser unlöslich, leicht in Alkohol, Benzol und Äther löslich sind, und der Analyse zufolge die *para*-chinoide Anhydrid-Form darstellen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist trüb blaugrün und wird auf Wasserezusatz blau.

Zur Analyse wurde die Base bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

$C_{25}H_{19}N_3S$ . Ber. N 10.68. Gef. N 10.98.

Jodid und Perchlorat sind auch in siedendem Wasser wenig lösliche dunkelblaue Niederschläge.



3-Amino-phenazthioniumchlorid wurde in Alkohol gelöst und mit Methylanilin in genügender Menge versetzt. Die nach kurzem Stehen dunkelblau gewordene Lösung wurde an der Luft verdunstet, der Rückstand mit siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure erschöpft, die Auszüge mit Kochsalz ausgesalzen, der Niederschlag schließlich durch wiederholtes Umlösen in Wasser, Filtrieren und Aussalzen gereinigt. Undeutlich krystallinisches, bronzeglänzendes Pulver, in heißem Wasser und Alkohol leicht mit grünlichblauer Farbe löslich.

Das Chloroplatinat ist ein in Wasser kaum löslicher dunkelblauer krystallinischer Niederschlag. Es wurde zur Analyse bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

$(C_{19}H_{16}N_3SCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 18.67. Gef. Pt 18.77.

Perchlorat und Jodid sind in kaltem Wasser wenig, beträchtlich dagegen in siedendem löslich.

Auf Zusatz von  $(NH_4)_2CO_3$  und Ammoniak zur verdünnten wäßrigen Lösung anscheinend keine Veränderung, jedoch nehmen jetzt Äther und Benzol die Base völlig mit fuchsinroter Farbe auf.

## B. Spektroskopisches Verhalten einiger Phenyl-Derivate des Thionins und Methylenblaus. (Gemeinsam mit Maurice Sandoz.)

### I. Allgemeine Bemerkungen.

Wir haben außer den in dem vorhergehenden Abschnitt A. neu beschriebenen substituierten Thioninen noch einige der bereits be-

kannten mit in die Untersuchung hineinbezogen, nämlich Monophenylthionin<sup>1)</sup>, Diphenylthionin<sup>2)</sup>, ferner zu Vergleichszwecken noch Thionin selbst und Methylenblau.

Was die Methode betrifft, so verfahren wir im allgemeinen so, wie bereits früher<sup>3)</sup> angegeben, haben jedoch hier nur die einsäurigen Salze in alkoholischer Lösung untersucht und zwar im Sichtbaren bei gleichbleibender Schichtdicke und wechselnder Konzentration, um einerseits die Lage der Dunkelheits-Maxima, andererseits die Breiten-Änderung der Banden in Abhängigkeit von der Konzentration bestimmen zu können.

Im Ultraviolett<sup>4)</sup> haben wir Lösungen  $\frac{1}{20000}$  bei abnehmender Schichtdicke mittels des Eisen-Bogens photographiert, um so die Lage der Maxima möglichst genau zu bestimmen.

In denjenigen einzelnen Fällen, wo beim Auflösen des reinen krystallisierten einsäurigen Salzes in Alkohol teilweise Dissoziation in Base und Säure auftritt, haben wir durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure oder Essigsäure dafür gesorgt, daß das reine Spektrum des einsäurigen Salzes erhalten wurde. Eine solche Änderung verrät sich dem Auge hier sofort durch Farbumschlag nach rot bis violett; er findet nur statt bei denjenigen phenylierten Thioninen, welche nicht vierfach am Stickstoff substituiert sind und infolgedessen in *para*-chinoide Anhydro-Basen (Imid-Basen) übergehen können. Die Körper vom Typus des Methylenblaus lösen sich in Gestalt ihrer einsäurigen Salze völlig unzersetzt in Alkohol.

Es liegt wohl auf der Hand und braucht daher kaum gesagt zu werden, daß unsere Versuchsreihen, ebenso wie die früheren, in erster Linie zu Vergleichszwecken und zur Beleuchtung chemischer Konstitutionsfragen dienen und in physikalischer Hinsicht nur als orientierende Vorarbeiten zwecks Gewinnung eines Überblicks und Ansammlung von Erfahrungen in Betreff des allgemeinen spektroskopischen Verhaltens der Farbstoffe gelten können.

Sie können später einmal die Grundlage für genaue Messungen abgeben.

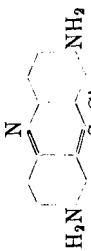
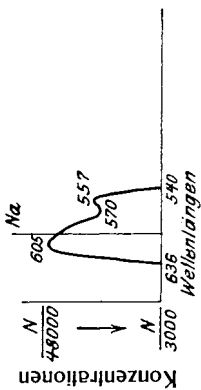
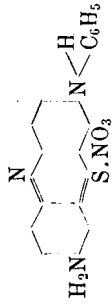
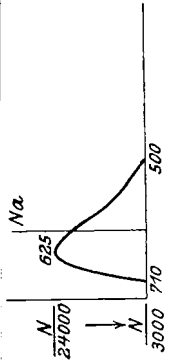
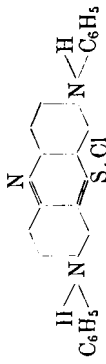
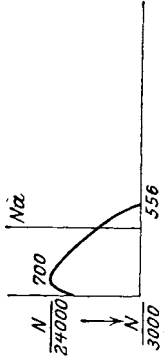
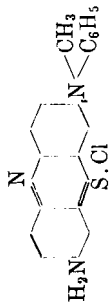
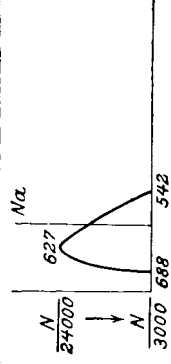
In der folgenden Tabelle haben wir in der zweiten Rubrik den Verlauf der Absorptions-Kurven, im Sichtbaren mit dem aus unseren Beobachtungen folgenden Grad von Genauigkeit angegeben: In der dritten Rubrik sind die Lagen der Haupt-Maxima im Sichtbaren in Wellenlängen und in der vierten dasselbe im Ultraviolett angeführt.

<sup>1)</sup> B. 33, 3293 [1900].

<sup>2)</sup> A. 322, 41 [1902].

<sup>3)</sup> B. 47, 1882—89 [1914].

<sup>4)</sup> Hr. Direktor E. Noelting hatte die große Liebenswürdigkeit, uns seinen Spektrographen zur Verfügung zu stellen, wofür wir ihm herzlich danken.

Formeln	Sichtbares Spektrum		Ultra-Violett	Bemerkungen
	Absorptions-Kurve	Lage der Maxima		
 <p>I.</p>		$\lambda$  605  557	$\lambda$  284	Lösung in Alkohol
 <p>II.</p>		625	290	Lösung in Alkohol unter Zusatz eines Tropfens Essigsäure
 <p>III.</p>		{700} Lage des Maximums unscharf	290	Alkohol und ein Tropfen Essigsäure
 <p>IV.</p>		627	288	Alkohol und ein Tropfen Essigsäure



<chem>Cc1ccc2c(c1)nc3c2cnc3SBr</chem> $\text{H} \searrow \text{N} \nearrow \text{C}_6\text{H}_5$ V.		?	285	Alkohol und ein Tropfen Essigsäure
<chem>CN(C)C1=CC=CC=C1SBr</chem> VI.		660 605	290 243	Alkohol
<chem>Cc1ccc2c(c1)nc3c2cnc3S(=O)(=O)[N+](=O)[O-]</chem> VII.		645	290	Alkohol
<chem>Cc1ccc2c(c1)nc3c2cnc3SCl</chem> VIII.		670	290	Alkohol

Die angewandten Konzentrationen im Sichtbaren variieren von  $\frac{1}{5000}$  bis  $\frac{1}{48000}$  bei gleichbleibender Schichtendicke von  $4\frac{1}{2}$  mm wobei man so verfuhr, daß von  $\frac{1}{8000}$  beginnend die Lösung stufenweise jedesmal auf die Hälfte bis zur Erreichung der Grenzverdünnung  $\frac{1}{48000}$  verdünnt wurde, bei welcher in manchen Fällen eine Absorption eben noch deutlich sichtbar war. Höhere Konzentrationen wie  $\frac{1}{8000}$  und geringere wie  $\frac{1}{48000}$  kamen aus praktischen Gründen nicht zur Beobachtung.

Die Lagen der Maxima im Ultraviolett wurden nach dem früher<sup>1)</sup> mitgeteilten Verfahren ermittelt.

### Schlußfolgerungen.

Die vergleichende Betrachtung der sichtbaren Spektren der einsäurigen Salze des Thionins und seiner beiden Phenyl-Derivate in alkoholischer Lösung (Formel I, II und III der Tabelle) ergibt zunächst in normaler Weise infolge des Ersatzes von ein bzw. zwei Wasserstoffatomen der Amino-Gruppen durch Phenyl eine stufenweise Verschiebung der Maxima in der Richtung nach Infra-Rot.

Ferner zeigt sich in Bestätigung früherer Beobachtungen<sup>2)</sup>, daß die Gegenwart von Phenyl an Stelle von Amin-Wasserstoff das sekundäre Maximum des Thionins zum Verschwinden bringt, indem gleichzeitig die Banden breiter und verwaschener werden. Endlich sind beide Phenyl-thionine wesentlich farbschwächer als die Stammsubstanz.

Vergleicht man nun die beiden phenylierten Thionine mit ihren beiden Monomethyl-Derivaten, so zeigt sich zunächst von neuem ein Weiterücken der Maxima nach Infra-Rot, welches bei Diphenyl-monomethyl-thionin bis ins Infra-Rot selbst vorrückt, so daß seine Lage nicht mehr bestimmt werden konnte. Ferner ergibt die Gegenwart von Methyl neben Phenyl (am selben Stickstoff gebunden) im Monophenyl-thionin eine Verschmälerung der Banden, dagegen im Diphenyl-thionin umgekehrt eine Verbreiterung. Leider fehlt hier das isomere Monophenyl-methylthionin mit Phenyl und Methyl in verschiedenen Amino-Gruppen.

Vergleichen wir schließlich Methylenblau (Formel VI) mit den beiden Phenyl-Derivaten, die daraus durch Ersatz eines bzw. zweier symmetrisch gestellter Methyle durch ein bzw. zwei Phenyle resultieren, so ergibt sich auch hier ein Verschwinden des sekundären Maximums des Methylenblaus nebst Verbreiterung der Absorptions-Banden infolge Ersatz von Methyl durch Phenyl.

<sup>1)</sup> B. 47, 1889 [1914].

<sup>2)</sup> Vergl. das Buch von Formanek-Grandmougin, II. Aufl., Band I.

Auffallenderweise rückt aber die Lage des Maximums im Monophenyl-Derivat im Vergleich zu Methylenblau etwas nach kürzeren Wellen, dagegen umgekehrt im Diphenyl-Derivat deutlich nach längeren Wellen, während andererseits die Farbstärken aller drei Körper nicht wesentlich verschieden sind.

Im Ultraviolett ergibt sich das bemerkenswerte Resultat, daß die Lage der Haupt-Maxima, abgesehen von drei geringen Abweichungen überall ganz oder nahezu dieselbe ist, nämlich bei  $\lambda = 290 \mu\mu$ . Ferner zeigt sich eine fast übereinstimmende Form der Absorptions-Kurve in denjenigen Fällen, wo die Maxima dieselbe Lage haben, was besonders deutlich hervortritt, wenn man die Negative zur Deckung bringt.

Für Methylenblau ergibt sich ferner ein zweites Maximum bei  $\lambda = 243 \mu\mu$  und endlich in allen Fällen im äußersten kurzwelligsten Ultraviolett eine breite Bande, deren Maximum vom Apparat nicht mehr registriert wurde.

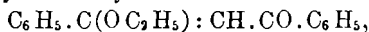
Wir werden später sehen, daß bestimmte Beziehungen zwischen der Lage der Maxima im Ultraviolett und der Konstitution der Farbstoffe bestehen.

Lausanne, 22. März 1916, Org. Lab. der Universität.

# **91. Oskar Widman: Nachtrag zu meiner Mitteilung: Über das Benzoyl-phenyl-oxydoäthan, ein drittes Isomeres des Dibenzoyl-methans<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 3. April 1916.)

Bei der Abfassung der kurzen historischen Einleitung zu meiner oben angegebenen Abhandlung habe ich leider übersehen, daß das von J. Wislicenus<sup>2)</sup> eingehend untersuchte Löwenheimsche »Dibenzoyl-methan« später Gegenstand für eine Nachprüfung von S. Ruhemann und E. R. Watson<sup>3)</sup> gewesen ist. Diese Forscher haben erwiesen, daß die Löwenheimsche Verbindung nicht die Zusammensetzung  $C_{15}H_{12}O_2$ , sondern  $C_{17}H_{16}O_2$  hat und in der Tat nichts anderes als *O*-Äthyl-dibenzoylmethan:



ist. Das wahre Dibenzoylmethan ist deshalb bis jetzt nicht als selbständige Verbindung isoliert worden, sondern nur in der tautomeren Form als Oxybenzal-acetophenon bekannt.

<sup>1)</sup> B. 49, 477 [1916].

<sup>2)</sup> A. 308, 219 [1899].

<sup>3)</sup> Soc. 85, 456 [1904]. Vergl. auch C. H. Sluiter, R. 24, 368 [1905].