Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium
der Universität Genf.

Ueber Oxyketonfarbstoffe;
von *C. Graebe* und *A. Eichengrün*.

(Eingelaufen den 19. Januar 1892.)

In einer kurzen Mittheilung*) haben wir vor einiger Zeit darauf hingewiesen, dass eine Carbonylgruppe schon im Stande ist, das Gefärbtsein aromatischer Verbindungen zu bedingen. Bei den Ketonen selbst tritt diese Eigenschaft nur dann hervor, wenn gleichzeitig eine stärkere Kohlenstoffcondensation vorliegt, wie bei dem deutlich gelb gefärbten Diphenylenketon, dem goldgelben Retenketon und auch schon bei dem Benzylidenacetophenon, welches hellgelb ist.

Wird in die farblosen oder vielleicht nur ausserordentlich schwach gefärbten Ketone, wie Benzophenon oder Phenylnaphtylketon, Hydroxyl eingeführt, so tritt die Färbung stärker hervor und bei den Salzen ist sie noch intensiver, wie dies auch bei dem Tetramethyldiamidobenzophenon der Fall ist, welches schon in freiem Zustand nach der Ansicht des Einen von uns als schwach gelb gefärbt anzusehen ist**).

Die Gewinnung der Oxyketone durch Condensation von Säuren einerseits und ein- oder mehratomigen Phenolen andererseits ist in theoretischer Beziehung auf eine Arbeit von Grucarevic und Merz***) zurückzuführen, welche aus Benzoylchlorid, Phenol und Zink das Benzoat des p-Oxybenzophenons erhielten. Das Zink wirkt hier wohl in Form von Zinkchlorid und in der That haben Doebner und Stackmann es später mit Vortheil durch letzteres ersetzt, nachdem sie

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 967.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20, 3263.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1245. (1873.)

vorher schon gezeigt hatten, dass man an Stelle von Benzoylchlorid auch das Benzotrichlorid *) verwenden kann.

Dass die Oxyketone direct aus Säuren und Phenolen erhalten werden können, wurde dann gleichzeitig von Arthur Michael**) und von Nencki und Sieber***) aufgefunden. Der erstere bewirkte die Condensation aromatischer Oxyssäuren mit Phenolen durch Zinnchlorid oder Chlorzink. Nencki und Sieber erhielten aus Eisessig, Resorcin und Zinkchlorid ein Dioxyacetophenon, und aus Pyrogallol, Eisessig mit demselben wasserentziehenden Mittel das Galloacetophenon.

René Bohn hat zuerst (1889) die Bedeutung der aromatischen Oxyketone als Farbstoffe erkannt und darauf hingewiesen, dass dieselbe durch das Vorhandensein von mindestens zwei benachbarten Hydroxylen bedingt ist. Durch Condensation fetter oder aromatischer Carbonsäuren mit Pyrogallol und von Gallussäure oder Pyrogallolcarbonsäure mit ein- oder mehrwerthigen Phenolen erhielt er eine grosse Zahl von Oxyketonen, welche die Eigenschaft besitzen, gebeizte Baumwolle in ähnlicher Weise wie Alizarin zu färben und gelbe oder grünlichgelbe Lacke zu bilden. Von den fünfzehn in den Patenten der Badischen Anilin- und Sodafabrik †) aufgeführten Farbstoffen wird augenblicklich nur das aus Benzoësäure oder Benzotrichlorid und Pyrogallol erhaltene Trioxybenzophenon unter dem Namen Alizarin gelb A in den Handel gebracht ††). Ausser demselben haben wir noch den aus Salicylsäure und Phenol, sowie den aus Gallussäure und α -Naphthol entstehenden

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 1919. (1876)

) Am. Chem. Journ, **5, 83. (1881.)

***) Journ. f. prakt. Chemie **23**, 147. (1881.)

†) D. Reichspatente Nr. 49149 und 50450 (1889); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23** c. 43, und 188.

††) Ferner wird von derselben Fabrik das Galloacetophenon fabricirt und in der Industrie als Alizarin gelb C bezeichnet. Es liefert Lacke, die bedeutend grünlicher sind als die des Trioxybenzophenons.

Farbstoff, die wir beide der Liebenswürdigkeit von Herrn Dr. Bohn verdanken, untersucht.

Unsere Beobachtungen ergeben durchweg die Richtigkeit der von Bohn aufgestellten Formeln. Es hat sich allgemein gezeigt, dass in diese Oxyketone sich ebensovielmals Acetyl einführen lässt, als Hydroxyle vorhanden sind; dass sich dagegen nicht oder nur sehr schwierig alle Hydroxylwasserstoffe durch Methyl oder Aethyl ersetzen lassen. In Betreff der Constitution war es nun bisher nicht möglich, zwischen den beiden, der Synthese entsprechenden Formeln des Trioxybenzophenons zu entscheiden, dagegen konnten wir für das Tetraoxybenzophenon die Stellung der Hydroxyle sicher ermitteln und für das Tetraoxynaphtylphenylketon mit grosser Wahrscheinlichkeit herleiten.

Um die Constitution der betreffenden Oxyketone angeben zu können, schlagen wir folgende Schema vor. Wir glauben, dass dieselben zweckmässig zur Bezeichnung aller Derivate der aromatischen Ketone benutzt werden können.

I Trioxybenzophenon 2, 3, 4 oder 3, 4, 5. (*Alizarin*gelb A.)

Dieses Trioxybenzophenon wurde, wie in dem Hauptpatent der Badischen Anilin- und Sodafabrik genau angegeben ist, zuerst durch Erhitzen von Benzoësäure, Pyrogallol und Chlorzink auf 145° gewonnen. An Stelle von Benzoësäure können Benzoylchlorid, Benzoësäureanhydrid*) und Benzotrichlorid**) benutzt werden. Technisch wird jetzt das Alizarin gelb A durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Pyrogallol dargestellt. Dasselbe findet in der Kattundruckerei Anwendung, wo es zur Herstellung

*) Deutsches Reichspatent Nr. 50451 (1889).

) Deutsches Reichspatent Nr. 54661 (1890); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24, 378 c.

echter reingelber Nüancen gebraucht wird. Am zweckmässigsten wird es genau wie Alizarinroth mit einer Mischung von Thonerde- und Kalkbeize aufgedruckt oder gefärbt. Seine Lacke sind goldgelb und gegen Licht, Luft, Seife etc. sehr widerstandsfähig.

Zu unserer Untersuchung haben wir theils ein schön krystallisirtes Product, theils die Handelswaare, welche wir der Badischen Anilin- und Sodafabrik verdanken, benutzt. Die wesentlichsten Eigenschaften des Farbstoffs sind schon im Patent genau beschrieben. Aus dem käuflichen Alizarin gelb A. (Paste von 20 pC. Farbstoffgehalt) erhält man das reine Trioxybenzophenon am besten durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol.

In Betreff des Schmelzpunktes, der im Patent bei 137—138° angegeben ist, muss der Krystallwassergehalt mit in Betracht gezogen werden. Erwärmt man die Substanz allmählich von einer unter 100° liegenden Temperatur an, so beobachtet man das Schmelzen erst bei 140 — 141° (corr.). Bringt man aber das Schmelzpunktsröhrchen in das schon bis etwas über 100° am besten auf 110° erwärmte Bad, so tritt ein Schmelzen ein, dann erstarrt die Substanz wieder und zeigt darauf den Schmelzpunkt 140 — 141° der wasserfreien Substanz. Unter Wasser schmilzt das Trioxybenzophenon zu einem gelben Oel. Das Krystallwasser entweicht leicht und vollständig bei 100°.

0,2940 g verloren 0,0220 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₁₀ O ₄ + H ₂ O	
H ₂ O	7,26	7,48
0,1605 g bei 100° getrockneter Substanz		gaben 0,3980 CO ₂ und
0,0635 H ₂ O.		

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₁₀ O ₄	
C	67,82	67,62
H	4,35	4,38

Das Trioxybenzophenon krystallisirt in gelben Nadeln; in fein vertheiltem Zustand ist die Farbe heller und die käufliche Paste hat eine graugelbe Färbung. Der Farbstoff löst sich

schwer in kaltem, reichlicher in heissem Wasser, wenig in Benzol und leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit intensiv gelber Farbe. In gleicher Weise sind seine Lösungen in Alkalien gefärbt. In überschüssiger Natronlauge gelöst, zieht er Sauerstoff aus der Luft an und es wird ein grünes Oxydationsproduct gebildet. Aus den Lösungen in Carbonaten wird es unverändert gefällt und zwar schon durch Kohlensäure.

Aus dem chemischen Verhalten war es nicht möglich zu ermitteln, welche von den beiden aus der Bildungsweise sich herleitenden Formeln, 2, 3, 4 oder 3, 4, 5,

die richtige ist. Für die erstere spricht immerhin die Thatsache, dass bei der Bildung des Tetraoxybenzophenons aus Salicylsäure und Pyrogallol der Eintritt des Carbonyls so erfolgt, dass die Hydroxyle die Stellung 2, 3, 4 einnehmen. Wir haben versucht, diese Frage durch Condensation von Gallussäure mit Benzol zu entscheiden, doch ist es uns nicht geglückt, auf diese Weise zu einem Trioxybenzophenon zu gelangen.

Salze und Aether des Trioxybenzophenons.

Das Natriumsalz, $C_{13}H_9O_4.Na$, erhält man am einfachsten, wenn man das Trioxybenzophenon in Wasser suspendirt und mit der berechneten Menge Natriumcarbonat, oder auch einem Ueberschuss des letzteren erwärmt. Aus Wasser, in dem es schwer löslich ist, umkrystallisirt, bildet es schön gelbe Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten.

0,1235 g gaben 0,0350 SO_4Na_2 .

	Berechnet	Gefunden
Na	9,13	9,20

Das *Kaliumsalz*, $C_{13}H_9O_4K$, kann in derselben Weise erhalten werden, wie das Natriumsalz. Wir haben es auch so dargestellt, dass unter Luftabschluss alkoholisches Kali zu einer alkoholischen Lösung des Trioxybenzophenons zugegeben wurde. Es scheidet sich sofort ein hellgelbes Pulver aus, welches kein Krystallwasser enthält und aus dem Monokaliumsalz besteht.

Lässt man dagegen die Trioxybenzophenonlösung in alkoholisches Kalihydrat fließen, so entsteht kein Niederschlag, sondern eine blutrothe Lösung, aus der sich durch Aether ein kaliumreicheres Salz fällen lässt; doch wurde es nicht in reinem Zustand erhalten.

Ein *Bleisalz*, $C_{13}H_8O_4Pb$, welches sich vom Trioxybenzophenon durch Ersatz von zwei Atomen Wasserstoff herleitet, erhält man durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung des Ketons mit Bleiacetat. Es besteht aus einem hellgelben, in Wasser unlöslichen Pulver.

0,2700 g gaben 0,1870 SO_4Pb .

	Berechnet	Gefunden
Pb	47,45	47,30

Acetylderivat, $C_{13}H_7O_4(COCH_3)_3$. Das schon im Patent angeführte Acetylderivat, welches aus weissen Blättchen besteht, die bei 117° schmelzen, haben wir durch Kochen des Trioxybenzophenons mit Essigsäureanhydrid während ungefähr drei Stunden dargestellt. Dasselbe ist in Alkohol, Eisessig und Benzol löslich, dagegen in Wasser, Ligroin und Aether unlöslich. Aus der Analyse geht hervor, dass sich eine triacetylierte Verbindung gebildet hat.

0,1800 g gaben 0,4220 CO_2 und 0,0750 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	64,03	63,91
H	4,49	4,62

Methyläther. Bei den Versuchen, das Trioxybenzophenon zu methyliren, zeigte es sich, dass sich leicht ein Methyl einführen lässt, dass, um den Dimethyläther zu erhalten, besondere

Versuchsbedingungen einzuhalten sind und dass der Trimethyläther sich nicht oder nur äusserst schwierig bildet. Bemerkenswerth ist es, dass der Monomethyläther gelb und in Alkalien löslich ist, während der Dimethyläther farblos erhalten werden kann und sich in Natronlauge nur sehr schwierig löst. Es erinnert dies Verhalten an die Beobachtungen von J. Herzig über Euxanthon*).

Der *Monomethyläther*, $C_{13}H_9O_4.CH_3$, bildete sich als Hauptproduct beim Erwärmen des Trioxybenzophenons mit 3 Mol. Kalihydrat, etwas mehr wie 3 Mol. Jodmethyl und Methylalkohol während einiger Stunden auf 100° . Bis auf geringe Mengen einer öligen Substanz war das erhaltene Product in Natronlauge in der Kälte leicht löslich. Der aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure ausgefällte Aether wurde unter Zusatz von etwas Thierkohle aus Alkohol krystallisirt und in Form schwefelgelber Krystalle erhalten, welche bei 165° schmelzen und die Zusammensetzung des Monomethyläthers besitzen.

0,1470 g gaben 0,3650 CO_2 und 0,0620 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	68,84	68,56
H	4,92	5,06

Am besten lässt sich aber dieser Aether durch Erwärmen des Mononatriumsalzes des Trioxybenzophenons mit etwas überschüssigem Jodmethyl während einiger Stunden auf 120° darstellen. Der Monomethyläther löst sich leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol, Aether und Eisessig und sehr wenig in Benzol. Er löst sich in der Kälte in verdünnter Natronlauge, dagegen nur sehr langsam in Alkalicarbonaten. Erstere liefert dunkelgelbe und letztere hellgelbe Lösungen.

Da aus dem Verhalten des Trioxybenzophenons gegen Natriumcarbonat hervorgeht, dass ein Hydroxyl ziemlich stark saure Eigenschaften besitzt, so wurde versucht, direct den

*) Monatshefte für Chemie **12**, 187.

Monomethyläther durch Erhitzen des Trioxybenzophenons mit Methylalkohol und Salzsäure darzustellen, ohne dass aber eine Methylierung erzielt wurde.

Der *Dimethyläther*, $C_{13}H_8O_4(CH_3)_2$, wurde am besten erhalten durch 6stündiges Erwärmen von 2,5 g des Mononatriumsalzes vom Trioxybenzophenon, 1 g Na_2CO_3 und 5 g Jodmethyl auf 160° . Man destillirt das überschüssige Jodmethyl ab und versetzt mit Wasser. Es scheidet sich ein bald krystallinisch erstarrendes Oel aus, welches man auf Thontellern trocknet. Zur Reinigung löst man es in Chloroform, fügt ein wenig Ligroin zu, wodurch harzige Verunreinigungen gefällt werden, von denen man die Flüssigkeit abgiesst, und versetzt dann mit einer grösseren Menge Ligroin. Es scheiden sich bräunliche Krystalle aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle farblos erhalten werden können. Sie sind in Alkohol, Chloroform und Aether leicht löslich und schmelzen bei 131° .

0,1715 g gaben 0,4150 CO_2 und 0,0840 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_8O_4(CH_3)_2$	
C	69,78	69,67
H	5,43	5,44

Der Dimethyläther bildet sich auch, aber weniger reichlich, durch Erhitzen des oben erwähnten Bleisalzes mit Jodmethyl auf 160° . Der Dimethyläther ist in Natriumcarbonat ganz unlöslich und geht auch bei anhaltendem Schütteln mit verdünnter Natronlauge nur sehr schwierig und nur theilweise in Lösung. In warmer Natronlauge löst er sich mit gelber Farbe. Dass derselbe aber noch ein Hydroxyl enthält, geht aus dem Verhalten gegen Essigsäureanhydrid hervor, mit welchem er während zweier Stunden bis zum schwachen Sieden erhitzt wurde.

Es wurde so ein *Acetyldimethyltrioxybenzophenon*, $C_{13}H_7O(OCH_3)_2(O.CH_3CO)$ erhalten, welches sich aus Eisessig gut krystallisiren lässt und aus farblosen Prismen von 98° Schmelzpunkt besteht.

0,1575 g gaben 0,3940 CO₂ und 0,0750 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	68,00	68,20
H	5,34	5,30

Versuche, den Dimethyläther nochmals zu methyliren und so zu dem *Trimethyltrioxybenzophenon* zu gelangen gaben wesentlich ein negatives Resultat. Als Dimethyläther mit 1 Mol. Kalihydrat, Methyljodid und Methylalkohol während 6 Stunden auf 150° erhitzt worden war, wurde er fast vollständig unverändert wieder erhalten und es hatte sich nur eine sehr geringe Menge eines in warmer Natronlauge unlöslichen Oels gebildet, aus dem nur Spuren einer krystallisirten, farblosen Substanz von 124° Schmelzpunkt erhalten wurden. Auch bei längerem oder höherem Erhitzen konnten diese Krystalle nicht in grösserer Menge erhalten werden, obwohl sich das in warmer Natronlauge unlösliche Oel etwas reichlicher gebildet hatte.

Hydrazon und Acetoxim.

Durch Erwärmen des Trioxybenzophenons mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung wurde ein harziges Reactionsproduct gebildet, aus dem sich kein krystallisirter Körper isoliren liess; aber aus dem Triacetyl-Trioxybenzophenon entstand durch Erhitzen mit Phenylhydrazin und Eisessig eine farblose, in Blättchen krystallisirende Verbindung, die bei 130° schmilzt.

0,1050 g gaben 5,8 ccm Stickgas bei 14° und 724 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5(\text{O.COCH}_3)_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} = \text{N}-\text{NH.C}_6\text{H}_5 \end{array}$	
N	6,28	6,60

Auch bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Trioxybenzophenon wurde ein harziges Product gebildet, welches sich nicht in krystallisirten Zustand überführen liess. Bessere Resultate gab gleichfalls der Acetyläther, welcher in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und der genau letzterem entsprechenden Menge Natriumcarbonat während etwa 15 Stunden

zum Sieden erhitzt wurde. Man erhält anfangs eine harzige Masse, aus der durch Kochen mit Thierkohle und Alkohol sich gelbliche Nadelchen isoliren liessen, welche bei 135° schmelzen und in Alkohol, Aether und Chloroform gut löslich sind.

0,1200 g gaben 4 ccm Stickgas bei 14° und 724 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{O.COCH}_3)_3$	
	$\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} = \text{NOH}$	
N	3,76	4,01

Verhalten des Trioxybenzophenons.

Das Verhalten gegen verschiedene Reagentien wurde wesentlich in der Absicht untersucht, um die relative Stellung des Carbonyls zu den Hydroxylen zu ermitteln. So wurde versucht, mittelst *Phosphorchlorid* die Hydroxyle durch Chlor zu ersetzen, um durch Oxydation den andern Benzolkern zu zerstören und so zu einer Trichlorbenzoesäure zu gelangen, wodurch die Constitutionsfrage sich hätte entscheiden lassen. Es wurde aber durch Erwärmen von Trioxybenzophenon mit 3 Molekülen Fünffachchlorphosphor wesentlich ein phosphorhaltiger Körper erhalten. Derselbe entstand ausschliesslich bei Einwirkung des Phosphorchlorids auf in Toluol gelöstes Trioxybenzophenon. Lässt man nach mehrstündigem Erhitzen die dunkelroth gefärbte Lösung abkühlen, so scheiden sich braunrothe Krystalle aus, die in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig löslich und in Toluol sowie Ligroin unlöslich sind. Der Phosphorbestimmung nach könnte er als ein Aether der Phosphorsäure angesehen werden und vielleicht der Formel $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_3(\text{PO})$ entsprechen, welche 11,31 pC. P, verlangt während 11,68 gefunden wurden.

Bei der *Reduction* des Trioxybenzophenons mit Jodwasserstoff und Phosphor wurde eine phosphorhaltige Substanz, dagegen beim Erhitzen mit Zinkstaub in sehr geringer Menge ein Körper erhalten, welcher den Eigenschaften nach Diphenylmethan ist.

Durch Einwirkung von *Oxydationsmitteln* wird, wie zu erwarten war, das hydroxylierte Benzol zerstört und Benzoësäure gebildet. Durch Permanganat erfolgt die Oxydation in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. In gleicher Weise wirkt Kalihydrat, wenn man so stark erhitzt, dass die ursprünglich gelbe Schmelze farblos wird. Aus der Schmelze liess sich nur Benzoësäure extrahiren.

In *concentrirter Schwefelsäure* löst sich das Trioxybenzophenon in der Kälte mit rother Farbe, welche beim Erwärmen auf dem Wasserbad in eine braune übergeht. Es bildet sich in theoretischer Menge Benzoësäure, die man nach dem Verdünnen mit Wasser mit Aether ausziehen kann, und in Lösung bleibt eine Sulfonsäure, welche mit Barytwasser die violette Reaction der Pyrogallosulfonsäure liefert *).

Salpetersäure wirkt entweder oxydirend oder nitrirend; es wurden Benzoësäure, Mono-, Di- und Trinitrotrioxybenzophenon erhalten. Die Umwandlung in Benzoësäure tritt als Hauptreaction auf, wenn man Trioxybenzophenon in Wasser suspendirt und tropfenweise concentrirte Salpetersäure hinzugeibt, bis eine Reaction beginnt.

Erwärmt man Trioxybenzophenon vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure (20 pC.) auf dem Wasserbad und mässigt die Reaction, wenn sie zu heftig wird, durch Abkühlen, so bilden sich *Mononitrotrioxybenzophenon*, Benzoësäure und ein mit Wasserdämpfen flüchtiger Nitrokörper. Das beim Erkalten sich ausscheidende Product wurde mit Wasserdämpfen der Destillation unterworfen. Der Rückstand aus heissem Wasser krystallisirt lieferte einen bei 123° schmelzenden, gelblich gefärbten Körper. Derselbe ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Die Analysen ergaben Zahlen, die einem Mononitroderivat entsprechen.

*) H. Schiff. Diese Annalen **178**, 181.

0,1380 g gaben 0,2850 CO₂ und 0,0490 H₂O.

	Berechnet für C ₁₃ H ₉ O ₄ .NO ₂	Gefunden
C	56,73	56,30
H	3,27	3,94

In Alkalien löst er sich mit gelber Farbe. Chamäleon in alkalischer Lösung verwandelt ihn in Benzoësäure; die Nitrogruppe ist also in das hydroxylirte Benzol eingetreten.

Trägt man vorsichtig in sehr kleinen Portionen das Trioxybenzophenon in Salpetersäure von 1,4 sp. G. ein, so löst sich der Farbstoff unter Erwärmen und nach dem Erkalten scheidet sich theils ein gelber Niederschlag, theils ein bald erstarrendes Oel aus. Aus dem erhaltenen Product liess sich ein in diesem Lösungsmittel schwer löslicher Körper isoliren, dessen Zusammensetzung einem *Binitrotrioxybenzophenon* entspricht.

0,1280 g gaben 0,2280 CO₂ und 0,0330 H₂O.

	Berechnet für C ₁₃ H ₈ O ₄ (NO ₂) ₂	Gefunden
C	48,75	48,59
H	2,56	2,86

Dasselbe ist hellgelb, schmilzt unter Zersetzung bei 133°, löst sich in geringer Menge in Wasser und Alkohol mit intensiv gelber Farbe, leicht und mit derselben Färbung in Alkalien.

Bei stärkerer Einwirkung von concentrirter Salpetersäure wurde ein hellgelbes, bei 118° schmelzendes *Trinitrotrioxybenzophenon* erhalten, welches in Wasser schwer, leicht in Alkohol löslich ist.

0,1225 g gaben 0,1920 CO₂ und 0,0195 H₂O.

	Berechnet für C ₁₃ H ₇ O ₄ (NO ₂) ₃	Gefunden
C	42,71	42,80
H	1,92	2,25

Fügt man *Brom*, welches mit Eisessig verdünnt ist, zu einer Lösung von Trioxybenzophenon in Chloroform oder Alkohol, so erwärmt sich die Flüssigkeit und nach einiger Zeit scheidet sich

ein krystallinischer Körper aus. Durch Krystallisiren aus Alkohol werden citronengelbe Säulen erhalten, welche bei 149° (corr.) schmelzen und aus *Bromtrioxybenzophenon* bestehen. Dasselbe ist in Alkohol, Aether und Eisessig ziemlich leicht, schwer in Benzol löslich.

0,1975 g gaben 0,3650 CO_2 und 0,0600 H_2O .

0,1410 g „ 0,0850 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_9\text{O}_4\text{Br}$	Gefunden
C	50,49	50,40
H	2,91	3,33
Br	25,89	25,66

Da es durch Kaliumpermanganat leicht zu Benzoësäure oxydirt wird, so ist das Brom in den sauerstoffhaltigen Kern eingetreten und die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{HBr}(\text{OH})_3$ für dasselbe anzunehmen. Durch Salpetersäure wird es in vollkommen bromfreies Mononitrotrioxybenzophenon übergeführt, welches mit dem oben beschriebenen identisch ist.

II. 2, 3, 4, 2' Tetraoxybenzophenon.

Das aus Salicylsäure und Pyrogallol erhaltene Tetraoxybenzophenon bildet grünlichgelbe Blättchen; es ist in Wasser, Benzol und Ligroïn schwer, dagegen in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich. Es enthält ein Molekül Krystallwasser, welches bei Wasserbadtemperatur entweicht, wobei die Krystalle ihren Glanz verlieren. Der Schmelzpunkt der wasserhaltigen Substanz liegt beim Siedepunkte des Wassers. Führt man mit dem Erwärmen fort, so wird die Substanz wieder fest und schmilzt dann bei 149° (corr.). Die wasserfreie Verbindung ist schwerer löslich als die wasserhaltige.

0,1680 g bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet gaben 0,3630 CO₂
und 0,0705 H₂O.

0,2855 g verloren bei 100° 0,0200 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₁₀ O ₅ + H ₂ O	
C	59,10	55,90
H	4,55	4,66
H ₂ O	6,82	7,00

Bei vorsichtigem Erhitzen ist es sublimirbar und man erhält Nadelchen, die nur äusserst wenig gefärbt sind, wie dies auch bei dem aus alkoholischer Lösung in fein vertheiltem Zustand ausgefällten Tetraoxybenzophenon der Fall ist.

Die Salze des Tetraoxybenzophenons sind alle viel intensiver gefärbt als das Keton. Löst man dieses in Natriumcarbonat, so erhält man eine gelbe Lösung; wendet man dagegen Natronhydrat oder Aetzkali an, so ist dieselbe gelbroth gefärbt, wird aber an der Luft rasch dunkelgrün und scheidet dann einen dunkelgefärbten Niederschlag aus. Ammoniak löst das Tetraoxybenzophenon mit intensiv rothgelber Färbung. Aus den alkalischen Lösungen wird das Keton durch überschüssige Kohlensäure gefällt. Die Lösungen des Natrium- oder Ammoniumsalzes geben mit einem Thonerdesalze einen goldgelben Niederschlag, mit Blei- und Magnesiumlösungen rothgelbe, mit Chlorcalcium grünlichgelbe und mit Eisenchlorid gelbbraune Fällungen. Besonders charakteristisch ist das *Mononatriumsalz*. Suspndirt man das Keton in heissem Wasser und setzt entweder die auf ein Atom Natrium berechnete Menge Natriumcarbonat oder auch einen Ueberschuss davon hinzu, so tritt zuerst Lösung ein und darauf scheiden sich rasch schwefelgelbe Kryställchen aus. Dieselben sind in Wasser ziemlich schwer löslich und enthalten 1 Mol. Krystallwasser.

0,2465 g gaben bei 115° einen Gewichtsverlust von 0,0160 g und lieferten dann 0,0585 Na₂SO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₉ O ₅ Na + H ₂ O	
Na	8,21	8,27
H ₂ O	6,30	6,50

Acetylderivat des Tetraoxybenzophenons.

Entwässertes Keton wurde drei Stunden lang mit Essigsäureanhydrid bis zum Sieden erhitzt. Beim Stehen unter Wasser verwandelte es sich nach und nach in eine spröde Masse, welche sich dann leicht aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiren lässt und farblose Krystalschuppen vom Schmelzpunkt 118° bildet.

Die Analyse ergab Zahlen, welche einem *Tetraacetylderivat* entsprechen.

0,1565 g gaben 0,3470 CO_2 und 0,0650 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4$	
C	60,87	60,50
H	4,35	4,50

Die alkoholische Lösung dieser Acetylverbindung mit Phenylhydrazin in der Kälte versetzt liefert farblose Nadeln eines stickstoffhaltigen bei 129° schmelzenden Körpers. Es hat sich also ein Hydrizon gebildet.

Verhalten des Tetraoxybenzophenons.

In *concentrirter Schwefelsäure* löst sich das Tetraoxybenzophenon in der Kälte mit gelbrother Farbe und wird auf Wasserzusatz wieder unverändert gefällt. Erwärmt man aber auf 100° so erfolgt Spaltung; es bildet sich Salicylsäure und eine Sulfosäure, welche die Farbenreactionen der Pyrogallolsulfonsäure zeigt. Ebenso wirkt mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure bei 140° . Bei diesem Tetraoxybenzophenon erfolgt also der Uebergang in das entsprechende Xanthonderivat nicht so leicht wie bei der Euxanthonssäure, die sich unter denselben Bedingungen in Euxanthon verwandelt. Möglicherweise ist bei der Temperatur von 100° die räumliche Lagerung der beiden Benzole keine solche, dass durch Wasserabspaltung die Ringbildung erfolgen kann und tritt die Möglichkeit einer solchen erst bei höherer Temperatur ein und zwar, wie aus folgenden Beobachtungen hervorgeht, am leichtesten wenn das Tetraoxybenzophenon in Lösung sich befindet.

Beim *Erhitzen* des Ketons in trockenem Zustand auf 200—240° wird 3,4 Dioxyxanthon*) gebildet, doch ist die Ausbeute keine gute. Erwärmt man es aber mit Wasser auf 180—220°, so erfolgt die Umwandlung fast quantitativ nach folgender Gleichung:

Während *Euxanthonsäure* schon beim Kochen mit *Ammoniak* enthaltendem Wasser nach A. Baeyer's Beobachtung in Euxanthon übergeht, wird das 2, 3, 4, 2' Tetraoxybenzophenon erst beim Erhitzen mit verdünntem Ammoniak auf eine Temperatur von mindestens 150° in das entsprechende Isoeuxanthon verwandelt. Bei niedriger Temperatur bilden sich bei Luftzutritt wesentlich Oxydationsproducte.

Aus der Thatsache, dass das hier besprochene Keton durch Wasserverlust in ein Xanthonderivat übergeht, haben wir schon früher die Schlussfolgerung gezogen, dass folgende Formel (I) anzunehmen sei.

*) Das 3, 4, Dioxyxanthon haben wir bisher keiner weiteren Untersuchung unterworfen. Wir theilen deshalb nur die analytischen Belege mit und verweisen, was die Eigenschaften betrifft, auf unsere frühere Mittheilung (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 969).

0,3783 g krystallisirtes Dioxyxanthon verloren 0,0715 H₂O.

Berechnet für	Gefunden
3 H ₂ O	
19,16	19,32

0,1645 g wasserfreies Dioxyxanthon gaben 0,4110 CO₂ und 0,0545 H₂O.

Berechnet	Gefunden
68,41	68,20
3,51	3,59

0,1590 g Acetylderivat gaben 0,3835 CO₂ und 0,0535 H₂O.

0,1610 g „ „ 0,3855 CO₂ „ 0,0620 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₆ O ₄ (CH ₃ CO) ₂	
C	65,38	65,76 65,40
H	3,84	3,74 3,40

Dieselbe wird man wohl als identisch mit der Formel II ansehen dürfen, und es ist demnach der aus Salicylsäure und Pyrogallol entstehende Farbstoff als 2, 3, 4, 2' Tetraoxybenzophenon zu bezeichnen. Aus den obigen Beobachtungen darf man vielleicht den Schluss ziehen, dass die Lagerung der Atome bei niedriger Temperatur dem Schema II entspreche und erst beim Erwärmen eine solche wird, dass entsprechend Formel I die Wasserabspaltung möglich wird.

Durch Einwirkung von *Brom* auf das Keton bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel erhält man in der Kälte ein Monobromtetraoxybenzophenon; beim Erwärmen dagegen Monobromdioxyanthon und bei Ueberschuss von Brom ein Tribromderivat des Dioxyanthons. Es geht hieraus hervor, dass durch den Eintritt von Brom die Xanthonbildung erleichtert wird.

Bromtetraoxybenzophenon.

Tetraoxybenzophenon wurde mit einer Lösung von Brom in Eisessig übergossen. Beim Schütteln trat Lösung ein und dann erstarrte diese plötzlich zu einem gelben Krystallbrei. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt erhält man schwefelgelbe Prismen, welche bei 200⁰ schmelzen. In Soda oder stark verdünnter Kalilauge löst sich das Bromtetraoxybenzophenon mit gelber Farbe. Bei Ueberschuss von Kalihydrat bildet sich an der Luft ein grünes Oxydationsproduct, wodurch es sich von den Xanthonderivaten unterscheidet.

0,1600 g gaben 0,0950 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_8BrO_5$	
Br	24,62	25,20

Bromderivate des 3, 4 Dioxyxanthon.

Bromdioxyxanthon, $C_{13}H_7BrO_4$. Fügt man Brom zu einer warmen Lösung von Tetraoxybenzophenon in Eisessig und erhitzt einen Augenblick bis zum Sieden, so scheiden sich beim Erkalten röthliche Nadelchen aus. Durch Lösen in Soda, Fällern mit einer Säure und Krystallisiren aus Alkohol erhält man fast farblose Nadeln, welche bei 310^0 sich zu bräunen beginnen, aber bei 360^0 noch nicht geschmolzen sind. Ihr Verhalten gegen Alkalien zeigt, dass kein Derivat des Tetraoxybenzophenons mehr vorliegt. Sie lösen sich in Kalilauge mit blutrother Farbe, welche sich weder beim Stehenlassen noch beim Kochen ändert. Aus der Analyse geht hervor, dass ein Bromdioxyxanthon entstanden ist, dem wohl ein wenig eines bromreicheren Derivats beigemischt war.

0,2090 g gaben 0,3860 CO_2 und 0,0435 H_2O .

0,1820 g „ 0,3360 CO_2 und 0,0360 H_2O .

0,0955 g „ 0,1600 AgBr.

	Berechnet	Gefunden	
C	50,81	50,26	50,34
H	2,28	2,31	2,20
Br	26,06	26,73	

Durch concentrirte Schwefelsäure wird es auch bei mehrstündigem Erwärmen auf 100^0 nicht verändert.

Tribromdioxyxanthon, $C_{13}H_5Br_3O_4$. Giebt man zu der Lösung des Tetraoxybenzophenons in Eisessig einen grossen Ueberschuss von Brom und kocht längere Zeit, so entweicht reichlich Bromwasserstoff und man erhält nach dem Erkalten einen fast farblosen Körper, der bei 360^0 noch nicht schmilzt und gegen Alkalien so beständig ist wie das Bromdioxyxanthon. Die Lösung in Kalilauge ist tiefroth und scheidet beim Stehen ein tiefrothes Salz aus.

Die Brombestimmung entspricht obiger Formel.

0,1240 g gaben 0,1500 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	51,61	51,40

III. Tetraoxynaphtylphenylketon.

Dieser Farbstoff entsteht aus Gallussäure und α -Naphtol beim Erhitzen mit Chlorzink. Da nun allgemein bei diesen Ketonbildungen, wenn die Möglichkeit gegeben ist, das Carboxyl in Parastellung zum Hydroxyl tritt, so erscheint es uns am wahrscheinlichsten, dass dieses Tetraoxynaphtylphenylketon folgender Formel entsprechend zusammengesetzt ist:

Mit Zugrundelegung des in der Einleitung aufgestellten Schemas wäre es daher als ein 4, 3, 4, 5' Derivat zu bezeichnen. Beweise für die Richtigkeit dieser Auffassung haben wir bisher nicht auffinden können.

Das Tetraoxynaphtylphenylketon krystallisirt aus Alkohol in grüngelben Prismen oder Nadeln; es schmilzt nach vorhergegangener Braunfärbung bei 246° (corr.). Es ist in Wasser, Benzol und Ligroin unlöslich, löst sich kaum in Aether und ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig. Mit concentrirter Schwefelsäure wird eine tiefrothe Lösung erhalten. In Alkalien löst es sich mit gelbrother Farbe.

Es enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 100° entweicht, wobei die Farbe der Substanz gelblicher wird.

	0,3120 g verloren bei 115°	0,0185 H_2O .
	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	
H_2O	5,73	5,93

0,1650 g wasserfreies Keton gaben 0,4180 CO_2 und 0,0620 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_5$	
C	68,92	69,08
H	4,05	4,17

Das *Kaliumsalz*, $C_{17}H_{11}O_5K$, erhält man durch Eingiessen einer alkoholischen Kalilösung in eine alkoholische Lösung des Ketons als pulverigen braunen Niederschlag.

	0,2080 g gaben 0,0540 K_2SO_4 .	
	Berechnet	Gefunden
K	11,68	11,66

Lässt man umgekehrt die Ketonlösung in alkoholisches Kalihydrat fließen, so entsteht keine Fällung, indem offenbar ein kaliumreicheres und löslicheres Salz sich bildet.

Das *Natriumsalz*, $C_{17}H_{11}O_5Na$, haben wir in Form schöner brauner Nadeln erhalten, durch Erwärmen des in Wasser suspendirten Ketons mit der berechneten Menge Natriumcarbonat. Es ist in Wasser nur schwierig löslich; bei längerem Kochen tritt theilweise Zersetzung ein.

	0,2330 g gaben 0,0520 Na_2SO_4 .	
	Berechnet	Gefunden
Na	7,23	7,14

Hydrazon des Tetraoxynaphtylphenylketons.

Das Keton wurde mit Phenylhydrazin 8 Stunden lang in alkoholischer Lösung erwärmt. Beim Verdunsten des Alkohols schieden sich gelbbraune Blättchen aus, welche unter Zersetzung bei 210^0 schmelzen. Sie sind in Alkohol, Aether und Eisessig löslich, dagegen in Benzol unlöslich. Die Analyse gab der Formel

entsprechende Zahlen.

	0,1590 g gaben 0,4160 CO_2 und 0,0730 H_2O .	
	Berechnet	Gefunden
C	71,50	71,35
H	4,66	5,10

Acetylderivat des Tetraoxynaphtylphenylketons.

Das Keton wurde einige Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht und dann nur wenig Wasser zugesetzt. Es schieden

sich nach und nach gelbe Krystalle aus, welche in Alkohol, Eisessig und Benzol leicht, in Aether schwer löslich sind und bei 129° schmelzen.

Der Analyse nach enthalten sie vier Acetylgruppen.

0,1635 g gaben 0,3825 CO₂ und 0,0660 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_8O_6(CH_3CO)_4$	
C	64,66	63,80
H	4,31	4,48

Verhalten gegen Schwefelsäure und Wasser.

Um vielleicht das Keton in Pyrogallol und eine Oxy-naphtoësäure zu spalten und so zu einem bestimmten Beweis für die Richtigkeit obiger aufgelösten Formel zu kommen, haben wir das Tetraoxynaphtylphenylketon mit Schwefelsäure von verschiedener Concentration behandelt, aber als Reactions-producte nur Gallussäure und Naphtol erhalten.

Wird das Keton mit concentrirter Schwefelsäure eine halbe Stunde auf 100° erwärmt, so geht die blutrothe Farbe allmählig in eine dunkelrothe über und es macht sich ein schwacher Naphtolgeruch bemerkbar. Schüttelt man nach dem Verdünnen durch Wasser mit Aether aus, so erhält man geringe Mengen eines schwefelfreien, bei 240° schmelzenden Körpers. Dasselbe Resultat wurde beim Erwärmen des Ketons mit Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt war, auf 140° erhalten. Am besten verlief die Spaltung, als wir 0,5 g Keton mit 5 ccm H₂SO₄ und 2,5 ccm H₂O so lange auf 130° erhitzen, bis Dunkelfärbung eintrat, was nach ungefähr einer halben Stunde der Fall war. Wurde die Reaction in einer längeren, mit einem Glasstopfen verschlossenen Röhre vorgenommen, so setzten sich an letzterem Krystalle von Naphtol ab, welche den richtigen Schmelzpunkt 96° zeigten. Es wurde mit Wasser verdünnt, von einer geringen Menge unveränderter Substanz abfiltrirt und mit Aether ausgeschüttelt, welcher beim Verdunsten schwach gelblich gefärbte Nadelchen hinterliess, die

constant bei 246" (corr.) schmolzen und den Eigenschaften und der Analyse nach nur aus Gallussäure bestanden.

	0,1565 g gaben 0,2555 CO ₂ und 0,0600 H ₂ O.	
	Berechnet	Gefunden
C	44,69	44,52
H	4,25	4,25

Bei Versuchen mit verdünnter Schwefelsäure und bei höherer Temperatur trat entweder Verkohlung ein oder das Keton blieb unverändert. Auch beim Erhitzen mit Wasser auf 200° erfolgte keine Veränderung; wurde die Temperatur bis auf 225° gesteigert, so trat Zersetzung ein, und in Folge von Kohlensäureabspaltung war starker Druck in der Röhre. Aus dem erhaltenen Product liess sich leicht Naphtol isoliren; ein xanthonartiges Derivat hatte sich nicht gebildet, was auch bei der Stellung der Hydroxyle ohne Umlagerung nicht möglich ist.

Eigenthümlich verläuft die Einwirkung von *Brom* auf das Keton; es wurden an Stelle eines Substitutionsproductes bromhaltige Körper erhalten, welche sauerstoffärmer, wohl als Aether anzusehen sind, die sich von zwei Molekülen tribromirten Ketons weniger ein Molekül Wasser ableiten.

Zu dem in Eisessig suspendirten Tetraoxynaphtylphenylketon wurde ein Ueberschuss einer Lösung von Brom in Eisessig zugegeben und tüchtig geschüttelt, wobei das Keton in Lösung geht, dann scheidet sich plötzlich ein gelb gefärbter Körper aus, der abgesaugt und mit verdünnter Essigsäure ausgewaschen wurde. Aus Alkohol umkrystallisirt schmolz er bei 293° (corr.); er löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Eisessig und Aether, aber nur spurenweise in Ligroïn und Benzol.

	0,1695 g gaben 0,2440 CO ₂ und 0,0295 H ₂ O.	
	0,1295 g „ 0,1410 AgBr.	
	Berechnet für	Gefunden
	C ₃₄ H ₁₆ O ₉ Br ₂	
C	39,00	39,25
H	1,53	1,93
Br	45,80	46,34

Eine andere bei 246° schmelzende Verbindung wurde erhalten, als mit Eisessig vermisches Brom so lange zu einer alkoholischen Lösung des Ketons gegeben wurde, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwand. Beim Erkalten der stark erwärmten Flüssigkeit schieden sich gelbe prismatische Krystalle aus, die in Alkohol und Eisessig ausserordentlich schwer löslich sind.

0,2030 g gaben 0,2960 g CO_2 und 0,0220 H_2O entsprechend
39,81 C und 1,25 H.

Dem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt nach könnte eine noch sauerstoffärmere Verbindung, $\text{C}_{17}\text{H}_7\text{O}_4\text{Br}_3$, vorliegen, welche 39,61 pC. C und 1,36 H verlangt.

Concentrirte *Salpetersäure* reagirt bei mässigem Erwärmen äusserst heftig mit dem Tetraoxynaphtylphenylketon und bewirkt vollständige Oxydation. Durch verdünnte Salpetersäure erhält man beim Erwärmen auf $40\text{--}50^{\circ}$ einen Körper, der aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt und bei 134° unter Zersetzung schmilzt. Er löst sich in Kalilauge, doch scheiden sich nach kurzer Zeit braune Nadeln, das Kaliumsalz, aus.

Die Analyse gab Zahlen, welche einem Dinitroderivat entsprechen.

	0,1510 g gaben 0,2935 CO_2 und 0,0320 H_2O .	
	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_5(\text{NO}_2)_2$	
C	53,40	53,00
H	2,62	2,72