	Berechnet für $C_{15}H_6Br_3O_3 \cdot C_2H_5$	Gefunden
Br	50,08	50,31.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht auf die Tribromphenylsalicylsäure, langsam bei 100° und rasch bei 150°. Man erhält ein in Alkalien unlösliches Product, welches man am besten aus Benzol, in dem es gut löslich ist, umkrystallisirt. Die so erhaltene Verbindung darf wohl bestimmt als ein *Tribromxanthon* angesehen werden. Sie krystallisirt und sublimirt in Nadeln. In Alkohol und Aether ist sie wenig, reichlich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich. Mit Phenylhydrazin verbindet es sich nicht.

	Berechnet für $C_{15}H_6Br_3O_2$	Gefunden
Br	55,42	55,91.

Ich hatte noch versucht die Graebe'sche Methode der Phenylsalicylsäuregewinnung zu verallgemeinern. Versuche, aus den Salicylsäureäthern des α - und β -Naphtols die Naphtylsalicylsäuren zu erhalten, hatten nicht das gewünschte Resultat ergeben. Es hatte sich wesentlich neben Phenol α - oder β -Naphtol gebildet. Auch das oxybenzoesäure und das para-oxybenzoesäure Phenyl konnte ich nicht durch Erhitzen mit Natrium in die entsprechenden Phenyl-oxybenzoesäuren verwandeln.

2) Ueber α - und β -Phenonaphtoxanthon und über Methylxanthon; von E. Phomina.

Die in obigem Titel erwähnten, der Euxanthongruppe zugehörigen Verbindungen sind zuerst von Graebe und Feer*) dargestellt worden. Im Anschluß an die Arbeit

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2607.

dieser Chemiker habe ich es unternommen zu untersuchen, ob dieselbe das für Xanthon charakteristische Verhalten zeigen, sich nicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin zu verbinden, aber durch Wasseraufnahme in Oxyketone überzugehen, welche Acetoxime und Hydrazone liefern. Die Bezeichnungen α und β in Betreff der Phenonaphtoxanthone beziehen sich auf die Stellung des Hydroxyls der angewandten Naphtole.

β -Phenonaphtoxanthon,

Diese Verbindung wurde aus salicylsaurem β -Naphthyl genau so dargestellt wie das Xanthon aus Salol und wurden aus 2 Molekülen des Aethers die einem Molekül Phenonaphtoxanthon entsprechende Menge erhalten. Versuche zu entscheiden, welche von den beiden Formeln, die wohl ausschliesslich in Betracht zu ziehen sind,

die richtige ist, haben bisher das gewünschte Resultat nicht geliefert. Durch Oxydation hätte sich vielleicht durch Zerstören des Benzols eine Oxynaphtoësäure oder durch Ueberführen des Naphtalins in die entsprechende Phtalsäure eine Säure erhalten lassen, die ein Urtheil darüber ermöglicht, welche Stellung das Carbonyl im β -Phenonaphtoxanthon einnimmt. Es wurden sowohl Oxydationsversuche mit diesem Xanthon wie mit dem aus demselben entstehenden Dioxyphe-nylnaphthylketon angestellt. Aus letzterem wurde in der That eine neue Säure erhalten, aber in so geringer Menge, daß eine genauere Untersuchung unmöglich war. Als Hauptproduct hatte sich wesentlich β -Naphtol gebildet.

Bei der Reduction des β -Phenonaphtoxanthon mittelst glühenden Zinkstaubs erfolgt der Uebergang in Phenylennaphtylenmethanoxyd,

weniger glatt als die entsprechende Reaction beim Xanthon. Erhitzt man nicht hoch genug, so bleibt viel unverändert, erhitzt man stark, so bildet sich gleichzeitig viel Naphtalin, wodurch die Reinigung erschwert wird. Doch gelang es, obiges Oxyd durch Destillation und nachherige Krystallisation aus Alkohol ziemlich rein zu erhalten.

Das β -Phenylennaphtylenmethanoxyd bildet hellgelbe Blättchen, welche gegen 80° schmelzen und sich in Alkohol leicht lösen. Fällt man es aus alkoholischer Lösung mit Wasser, so scheidet es sich zuerst ölig aus und wird dann erst nach und nach fest. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden
C	87,93	88,09
H	5,17	5,18.

Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor auf Phenonaphtoxanthon, welche schon bei 150° erfolgt, machte sich insofern der Charakter des Naphtalins geltend, als wasserstoffreichere Körper, wahrscheinlich Additionsproducte entstehen; gleichzeitig treten auch Naphtalinhydrüre auf, welche gegen 200° destillirten, während die anderen Producte über 360° übergingen.

Die gegen 200° übergegangene Flüssigkeit gab bei der Analyse 87,2 pC. C und 11,1 pC. Wasserstoff, was dafür spricht, daß sie wesentlich aus Naphtalinhexahydrür bestand. Das hochsiedende Product, welches nicht gut zum Krystallisiren zu bringen war, lieferte 83,6 pC. C und 8,99 pC. H und ist daher wohl ein Gemenge eines Wasserstoffadditionsproducts mit unverändertem Phenonaphtoxanthon.

Das Verhalten des Phenonaphtoxanthons gegen *Kalihydrat* lieferte ein glattes Resultat und bestätigt vollkommen den Xanthocharakter. Es bildet sich das Dioxyphenylnaphtylketon. *Hydroxylamin* und Phenylhydrazin verbinden sich nicht mit Phenonaphtoxanthon.

o- β -Dioxyphenylnaphtylketon,

Die Verbindung läßt sich sowohl durch Erhitzen des Phenonaphtoxanthons mit alkoholischem Kali im Rohr auf 200°, wie durch Schmelzen desselben mit Kalihydrat erhalten. In beiden Fällen ist die Ausbeute theoretisch, doch ist letztere Methode bequemer. Phenonaphtoxanthon wurde mit 5 Th. KOH geschmolzen, bis alles umgewandelt war, und die rothgefärbte Masse anfang sich etwas aufzublähen. Man fügt Wasser hinzu, fällt durch eine Säure und zwar am besten, nachdem man zuerst durch Salzsäure das meiste Alkali neutralisirt hat, durch Kohlensäure.

Das Dioxyphenylnaphtylketon krystallisirt gut aus Alkohol; die Krystalle haben eine weisse Farbe mit einem schwach gelblichen Stich und schmelzen bei 168 bis 169°. In Alkalien sind sie löslich; erwärmt man diese Lösungen längere Zeit auf dem Wasserbad, so wird etwas Phenonaphtoxanthon zurückgebildet.

	Berechnet	Gefunden
C	77,27	77,55
H	4,55	4,69.

Das *Kaliumsalz*, $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O} \cdot (\text{OK})_2$, wurde bei der Darstellung mit alkoholischem Kali (2 Th. KOH und 2 Th. Alkohol auf 1 Th. Phenonaphtoxanthon) in Form schön gelber Nadeln erhalten und vom überschüssigem Kalihydrat durch Waschen mit Wasser befreit. Es läßt sich ohne sich zu verändern aufbewahren.

	Berechnet	Gefunden
K	22,98	23,30.

Der *Methyläther*, $C_{17}H_{10}O(OCH_3)_2$, wurde durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit Jodmethyl auf 140 bis 150° dargestellt. Aus Alkohol krystallisirt er in farblosen Blättchen von aromatischem Geruch. Dieselben schmelzen bei 66 bis 68°.

	Berechnet	Gefunden
C	78,08	78,00
H	5,48	5,49.

Der *Aethyläther* schmilzt bei 138 bis 141° und entspricht die Zusammensetzung der Formel $C_{17}H_{10}O(OC_2H_5)_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	78,75	78,90
H	6,25	6,30.

Aus der Mutterlauge des Aethers wurden in Alkali gleichfalls unlösliche Krystalle erhalten, welche bei 115 bis 121° schmolzen und bei der Analyse 79,37 pC. C und 5,41 pC. H lieferten. Vermuthlich ist hier durch Wasseraustritt aus 2 Mol. des Monoäthyläthers eine Verbindung :

entstanden. Derselbe verlangt 80,5 pC. C und 5,3 pC. H.

Das *Acetylderivat*, $C_{17}H_{10}O(OCOCH_3)_2$, habe ich durch Erwärmen des Kaliumsalzes mit Chloracetyl dargestellt. Aus Alkohol krystallisirt, wurden farblose Blättchen erhalten, welche bei 107 bis 108° schmelzen. Es wird durch Alkalien leicht verseift.

	Berechnet	Gefunden
C	72,41	72,13
H	4,59	4,64.

Das *Acetoxim* bildet sich nicht beim Erwärmen von salzsauerm Hydroxylamin mit dem Dioxyketon; es entsteht aber, wenn man an Stelle des letzteren das Kaliumsalz anwendet oder soviel Natriumcarbonat zufügt, als der Salzsäure des Hydroxylaminchlorhydrats entspricht, und während 3 bis 4

Stunden in alkoholischer Lösung erwärmt. Der Alkohol wurde verjagt, mit Salzsäure sauer gemacht und mit Aether ausgezogen. Aus Alkohol oder Benzol krystallisirt wurden etwas bräunlich gefärbte Krystalle erhalten, welche bei 187 bis 188° schmelzen.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{OHN}=\text{C} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH} \end{matrix}$	
N	5,0	4,8.

Das *Phenylhydrazon* bildet sich beim Erhitzen des Dioxyphephenylnaphtylketons mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung während 8 bis 10 Stunden auf 150 bis 170°. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde das überschüssige Phenylhydrazin mit Salzsäure entfernt und das Hydrazon aus Benzol krystallisirt. Die vollkommen durchsichtigen Krystalle werden beim Trocknen weifs und undurchsichtig.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}-\text{N}=\text{C} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH} \end{matrix}$	
N	7,9	8,2.

α -Phenonaphthoxanthon,

Darstellung und Eigenschaften entsprechen den Angaben von Graebe und Feer. Die Reduktionsversuche haben ähnliche Resultate geliefert wie bei der entsprechenden β -Verbindung. Beim Erhitzen mit Zinkstaub wurde viel Naphtalin und ein bei 174 bis 175° schmelzender Körper erhalten, der der Analyse nach wesentlich aus $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_6$ zu bestehen scheint, dem aber noch etwas Kohlenwasserstoff beigemengt war. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 170° wurde neben dem hochdestillirenden und noch Sauerstoff enthaltenden Körper in reichlicherer Menge wie bei dem β -

Derivat Naphtalinhydrüre und zwar wesentlich Naphtalintetrahydrür gefunden ($C = 88,5$ und $H = 9,0$ pC.), der Formel $C_{12}H_{12}$ entspricht $C = 90,91$ und $H = 9,09$. Beim Behandeln mit Kalihydrat wird α -Phenonaphtoxanthon in ein Dioxyketon verwandelt, welches sich mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin verbindet. Die Darstellung dieser Körper entspricht genau obigen Angaben für das α - β -Dioxyphenylnaphtylketon, so dafs ich sie im Folgenden nicht anzuführen brauche.

α -Dioxyphenylnaphtylketon,

Diese Verbindung ist in den organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, krystallisirt schwierig aus Alkohol, ist gelblich gefärbt und schmilzt bei 103 bis 106°.

	Berechnet	Gefunden
C	77,27	77,39
H	4,54	4,39.

Die Kalium- und Natriumsalze wurden aus alkoholischer Lösung in Form gelber syrupöser Körper, welche nicht krystallisirten, erhalten. Beim Trocknen werden sie an der Luft rasch schwarz. Erwärmt man ihre wässrige Lösung auf dem Wasserbad, so wird reichlicher wie bei dem entsprechenden β -Derivat das Phenonaphtoxanthon zurückgebildet.

Der *Methyläther*, $C_{17}H_{10}O(OH_2)_2$, ist in Alkohol und Benzol sehr leicht löslich, bildet ein gelbliches krystallinisches Pulver und schmilzt bei 64 bis 66°.

	Berechnet	Gefunden
C	78,08	78,14
H	5,48	5,48.

Das *Acetylderivat*, $C_{17}H_{10}O(OCH_3CO)_2$, krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Blättchen, schmilzt bei 135 bis 137° und wird durch Alkalien leicht verseift.

	Berechnet	Gefunden
C	72,41	72,50
H	4,59	4,26.

Das *Acetoxim* bildet aus Alkohol oder Benzol krystallisiert ein gelblich gefärbtes Pulver und schmilzt bei 195 bis 196°.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{HO} \cdot \text{N} = \text{C} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH} \end{cases}$	
N	5,0	5,3.

Phenylhydrazon. — Das α-Dioxyphenynaphtylketon verbindet sich unter denselben Umständen wie die β-Verbindung mit Phenylhydrazin; man erhält einen stickstoffhaltigen Körper, der aber schwierig zu krystallisiren war.

2-Methylxanthon *),

Die Untersuchung der aus dem 2-Methylxanthon entstehenden Verbindungen wurde dadurch erschwert, dafs dieselben alle in öligem Zustand erhalten wurden. Ich habe deshalb nur allgemein festgestellt, dafs dasselbe sich gegen Kalihydrat wie das Xanthon verhält. Zur Ueberführung in das Dioxymethylbenzophenon, dem der Entstehung nach folgende Formel

zukommt, wurde das Methylxanthon mit 1 Theil KOH und 2 Theilen Alkohol während 4 Stunden auf 180° erwärmt. Der

*) Bei der Analyse des durch Destillation von salicylsaurem β-Kresyl erhaltenen Methylxanthons hatte ich folgende Zahlen gefunden, die ich hier anführe, da ich sie noch nicht mitgetheilt hatte.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{CO} \begin{matrix} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	
C	79,25	79,58
H	4,71	4,70.

Graebe.

mit Säuren gefällte Körper blieb ölig und besitzt einen unangenehmen Geruch. Der Aethyläther wie der Acetyläther wurden gleichfalls nur flüssig erhalten. Ebenso erhielt ich ein öliges Phenylhydrazon.

3) Ueber einige Diphenylderivate;

von *Joseph Kaiser*.

Folgende Untersuchung über Derivate des Diphenyls wurde in der Absicht unternommen das Phenylanthrachinon darzustellen. Durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Diphenyl erhielt ich nach der Methode von Friedel und Crafts die Diphenylphtaloylsäure $\text{HOCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, doch gelang es mir bisher nicht dieselbe in Phenylanthrachinon überzuführen. Ich werde in der folgenden Arbeit die Diphenylphtaloylsäure beschreiben. Ferner habe ich die o- und p-Diphenylcarbonsäure nach der Methode von Sandmeyer dargestellt und endlich noch das Paraoxydiphenyl aus p-Amidodiphenyl untersucht und mit demjenigen aus der Diphenylsulfonsäure, welche p-Diphenylcarbonsäure liefert, verglichen, weil den bisher vorliegenden Angaben nach die aus diesen beiden Körpern erhaltenen Oxydiphenyle nicht identisch sind (vergl. Handbuch von Beilstein II, 572). Es hat sich nun, wie zu erwarten war, ergeben, daß p-Amidodiphenyl und die einzige bekannte Diphenylsulfonsäure dasselbe Oxydiphenyl liefern.

Diphenylphtaloylsäure,

Eine Reihe von Versuchen mit wechselnden Mengen der zur Gewinnung dieser Säure nöthigen Substanzen ergaben bei