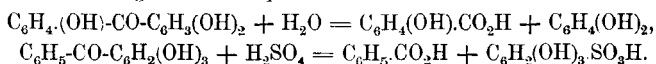


2. Verhalten der aromatischen Oxyketone gegen Schwefelsäure und Ammoniak; von *Denselben*.

I. Verhalten gegen Schwefelsäure.

Die bei der Untersuchung der Oxyketonfarbstoffe erhaltenen Resultate haben uns veranlasst, einige andere Oxyketone der Einwirkung concentrirter oder nur wenig verdünnter Schwefelsäure zu unterwerfen. Es hat sich hierbei ergeben, das die hydroxylirten Benzophenone mehr oder weniger leicht zerlegt werden, und der kein oder am wenigsten Sauerstoff enthaltende Benzolkern als Säure und der andere als ein- oder mehrwerthiges Phenol abgespalten wird, wobei letzteres häufig als Sulfonsäure auftritt. Das Zerfallen erfolgt um so leichter je mehr Hydroxylgruppen vorhanden sind. Je nachdem bei Anwendung wasserhaltiger Schwefelsäure die freien Phenole auftreten, oder bei concentrirter Schwefelsäure deren Sulfonsäure, kann man die Spaltung durch Wasseraufnahme oder durch directe Einwirkung von Schwefelsäure entsprechend einem der beiden folgenden Beispiele erklären:



Eine Ausnahme in Bezug auf dies Zerfallen machen die besonders leicht in Xanthon übergehenden Oxybenzophenone. Eine Spaltung haben wir bei den folgenden beobachtet:

p Oxybenzophenon	zerfällt in	Benzoësäure	und	Phenol
p Dioxybenzophenon	„ „	p Oxybenzoësäure	„	„
2, 4' Dioxybenzophenon (o, p)	„ „	Salicylsäure	„	„
2, 4, 2' Trioxybenzophenon (Salicylresorcin)	„ „	Salicylsäure	„	Resorcin
Alizarin gelb A (2, 3, 4 oder 3, 4, 5 Trioxybenzophenon)	„ „	Benzoësäure	„	Pyrogallol
2, 3, 4, 2' Tetraoxybenzophenon	„ „	Salicylsäure	„	Pyrogallol

Unter denselben Bedingungen gehen dagegen o-Dioxybenzophenon (2, 2') in Xanthon und die Euxanthonsäure in Euxanthon über.

Das Tetraoxynaphtylphenylketon liefert aber nicht die sauerstoffärmste Säure und das sauerstoffreichste Phenol, sondern wird durch Schwefelsäure, wie oben genauer angegeben, in Gallussäure und Naphtol zerlegt. Es ist dies jedenfalls auf den verschiedenen chemischen Charakter von Naphtalin und Benzol zurückzuführen.

Bei dem *p* Oxybenzophenon, $C_6H_5.CO.C_6H_4.OH$, ist es nöthig ziemlich hoch zu erwärmen, um die Zerlegung zu bewirken. Sie erfolgt bei mehrstündigem Erwärmen des Ketons mit concentrirter Schwefelsäure, die nur mit sehr wenig Wasser verdünnt wurde, auf $170-180^{\circ}$ und etwas schneller bei 200 bis 220° . Man beobachtet dabei den Geruch und die Sublimation von Benzoësäure. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde diese Säure in reichlicher Menge erhalten und konnte mit Aether vollständig extrahirt werden. In Lösung blieb eine Sulfosäure, welche in das Baryumsalz verwandelt wurde. Dasselbe enthielt 10 pC. Krystallwasser und 25 pC. Ba, entspricht also dem *p*-phenolsulfonsauren Baryum: Die Zersetzung des *p*-Oxybenzophenons erfolgt also im Sinne obiger Regel und ist verschieden von der Spaltung durch Kalihydrat, wobei Benzol und *p*-Oxybenzoësäure entstehen.

Das *p*-Dioxybenzophenon $C_6H_4(OH).CO.C_6H_4.(OH)$ wird von concentrirter Schwefelsäure bei 100° noch nicht angegriffen. Am besten lässt es sich mit Schwefelsäure zerlegen, die mit etwas weniger wie dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist. Bei 2—3 stündigem Erwärmen auf ungefähr 150° tritt Spaltung ein. Man giesst in Wasser, zieht mit Aether aus und erhält so bei 210° schmelzende Krystalle, die alle Eigenschaften der *p*-Oxybenzoësäure besitzen.

2,4' Dioxybenzophenon (Salicylphenol), $C_6H_4OH.CO.C_6H_4.OH$, hatten wir nach den Angaben von A. Michael dargestellt und aus technischer Salicylsäure gleichfalls mit *p*-Dioxybenzophenon gemischt erhalten, während ganz reine Salicylsäure oder bei einer früheren Darstellung wiedergewonnene Salicylsäure es vollkommen frei von der Diparaverbindung lieferte. Den Schmelz-

punkt fanden wir etwas höher und zwar bei 148° (corr.), während Michael 144° angiebt. Dasselbe wird gleichfalls bei 100° durch concentrirte Schwefelsäure noch nicht zerlegt, dagegen bei 150° durch eine Säure von 65—70 pC. in p-Oxybenzoesäure und Phenol gespalten, also genau in derselben Weise wie beim Schmelzen mit Kalihydrat.

Das 2, 2' Dioxylbenzophenon, $C_6H_4(OH)CO-C_6H_4(OH)$, aus Xanthon dargestellt, wird beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbad leicht und vollständig in Xanthon zurückverwandelt. Eine Spaltung wurde auch nicht beobachtet, als es mit Schwefelsäure von 60 oder 75 pC. auf 140 — 150° erwärmt wurde.

Sehr leicht wird das Salicylresorcin (2, 4, 2' Trioxybenzophenon; $C_6H_4(OH)CO-C_6H_3(OH)_2$), zerlegt. Es erfolgt dies schon zum Theil bei mehrtägiger Einwirkung concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, wobei jedoch gleichzeitig ein kleiner Theil durch Wasserabspaltung in Oxyxanthon übergeht. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° beobachtet man, dass sich aus der roth gefärbten Lösung Krystalle ausscheiden, welche leicht in Wasser und nicht in Aether löslich sind und das Verhalten der Salicylsulfonsäure zeigen. Es sind in diesem Fall die Spaltungsproducte vollkommen in Sulfonsäure verwandelt worden. Erwärmt man dagegen Salicylresorcin mit einem Gemenge von 2 Volum H_2SO_4 und 1 Vol. Wasser auf 150° , so lässt sich sowohl Salicylsäure wie Resorcin isoliren. Man verdünnt mit Wasser und zieht mit Aether aus. Durch kohlensaures Ammonium trennt man Salicylsäure und Resorcin, deren Natur mit Hülfe ihrer charakteristischen Eigenschaften sicher festgestellt wurde.

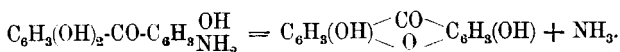
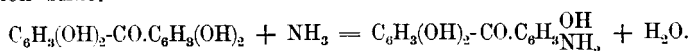
Die Euxanthonsäure, $C_6H_3(OH)_2CO-C_6H_3(OH)_2$, wird in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch durch concentrirte Schwefelsäure in Euxanthon verwandelt. Zerreibt man dieselbe mit Schwefelsäure ohne abzukühlen, so wird die sich anfangs roth färbende Substanz gelb und die durch die Reaction be-

wirkte Erwärmung ist genügend, um die vollkommene Umwandlung in wenigen Minuten zu bewirken. Zerreibt man nicht, so ist eine wesentlich längere Zeit erforderlich. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100° gehen auch die Krystalle rasch und vollständig in Euxanthon über.

Das Verhalten der drei von uns untersuchten Oxyketonfarbstoffe gegen Schwefelsäure ist schon weiter oben beschrieben worden.

II. Verhalten einiger Oxyketone gegen Ammoniak.

A. Baeyer*) hat die eigenthümliche Beobachtung gemacht, dass die Euxanthonensäure, welche aus Euxanthon durch Kalihydrat bei 240—270° entsteht, durch Kochen mit Ammoniak wieder in Euxanthonensäure zurückverwandelt wird. Es ist diese Reaction wohl kaum in anderer Weise zu erklären, als durch die Annahme, dass ein Hydroxyl durch Amid ersetzt werde und dann unter Ammoniakabspaltung sich wieder Euxanthon bilde.



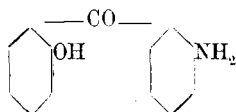
In dem Verhalten des *o*-Dioxybenzophenons gegen Ammoniak haben wir nun Thatsachen aufgefunden, die zu Gunsten dieser Ansicht sprechen. Kocht man das aus Xanthon dargestellte Dioxybenzophenon mit verdünntem Ammoniak, so schmilzt es momentan und erstarrt dann plötzlich zu einer gelben, harten Masse. Dieselbe besteht aus einem stickstoffhaltigen Körper, welcher noch mit mehr oder weniger unverändertem Dioxybenzophenon gemischt ist. Bessere Ausbeuten erhält man beim Erhitzen des Ketons mit concentrirtem Ammoniak auf 150° und noch zweckmässiger ist es, dasselbe mit einem Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak zu übergiessen und bei gewöhnlicher Lufttemperatur stehen zu lassen oder eine alkoholische Lösung des Ketons unter Abkühlen mit Ammoniak zu sättigen.

*) Diese Annalen **155**, 261.

Nach einigen Stunden scheiden sich goldgelbe Krystalle aus. Beim Verdunsten des Alkohols werden noch geringe Mengen derselben Krystalle erhalten. In den letzten Mutterlaugen ist gewöhnlich noch etwas unverändertes Keton enthalten.

Die gelben Krystalle schmelzen bei 222° , sind in heissem Alkohol, Essigäther und Chloroform löslich, dagegen schwer in Aether und Benzol. In caustischen Alkalien lösen sie sich in der Kälte und in Carbonaten beim Erwärmen mit gelber Farbe, und in verdünnten Säuren farblos. Von concentrirter Schwefelsäure werden sie mit rother Farbe aufgenommen.

Der Analyse nach haben sie die Zusammensetzung eines *Oxyamidobenzophenons*.



0,1625 g gaben 0,4300 CO_2 und 0,0770 H_2O .

0,1745 g „ 11 cem Stickgas bei 22° und 725 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	73,23	73,20
H	5,17	5,26
N	6,57	6,83

Löst man dieses Keton in concentrirter Salzsäure, so krystallisirt ein Chlorhydrat aus, welches aus verdünntem Alkohol in farblosen Prismen erhalten wird, die bei 242° schmelzen. Der Destillation unterworfen, geht das Oxyamidobenzophenon unter Ammoniakentwicklung in Xanthon über. Ebenso verhält sich das Chlorhydrat. Versuche durch Erhitzen mit Wasser entziehenden Mitteln durch Wassercrabsaltung zu dem Körper $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4$ zu gelangen und so das Xanthon in ein Derivat des Acridins überzuführen, ergaben ein negatives Resultat. Auch gelang es nicht, durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak das zweite Hydroxyl durch Amid zu ersetzen.

Das 2, 3, 4, 2' *Tetraoxybenzophenon* wird auch beim Erwärmen mit verdünntem Ammoniak schon bei 150° in das entsprechende Dioxyxanthon verwandelt, während bei reinem Wasser

eine höhere Temperatur nöthig ist. Leider hatten wir nicht mehr genug Substanz, um die Bildung eines intermediären stickstoffhaltigen Körpers zu untersuchen.

Sowohl das *p*-Dioxybenzophenon wie das *o*-*p*-Dioxybenzophenon blieben bei Einwirkung von Ammoniak völlig unverändert.

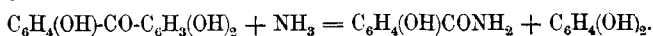
Salicylresorcin wird durch Ammoniak sehr leicht gepalton und zwar genügt es, dasselbe mit Ammoniak zu kochen, bis Alles in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten krystallisiren farblose Nadeln, welche bei 139° schmelzen und deren Zusammensetzung und Eigenschaften dem Salicylamid entsprechen.

0,1670 g gaben 0,3810 CO₂ und 0,0765 H₂O.

0,1840 g „ 17 cem N bei 25° und 730 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₇ H ₇ NO ₂	
C	61,32	61,48
H	5,11	5,10
N	10,22	9,90

Aus der vom Salicylamid abfiltrirten Lösung konnte durch Aether Resorcin ausgezogen werden. Das Salicylresorcin wird also durch verdünntes Ammoniak beim Kochen entsprechend folgender Gleichung zerlegt:



Concentrirtes Ammoniak bewirkt, wenn auch sehr langsam, diese Zersetzung in der Kälte. Sehr glatt wird dieselbe durch Auflösen des Salicylresorcin in kaltem ammoniakalischem Alkohol bewirkt. Nach kurzer Zeit krystallisirt Salicylamid aus.

3. Notiz über Einwirkung der Hitze auf Salicylsäure;

von *Denselben*.

Bei der Darstellung von Salicylresorcin nach A. Michael durch Erhitzen von Salicylsäure mit Resorcin auf 195—200° erhielten wir in reichlicher Menge als Nebenproduct Salol, und zwar in einzelnen Fällen bis zu 20 pC. von der angewandten