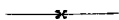




Zur  
**Kenntniss der Xanthene.**



**Inaugural-Dissertation**

zur

**Erlangung der philosophischen Doktorwürde**

vorgelegt der

**hohen philosophischen Fakultät**

der

**Universität Bern**

von

**Willy Wolff**

aus Bernburg.

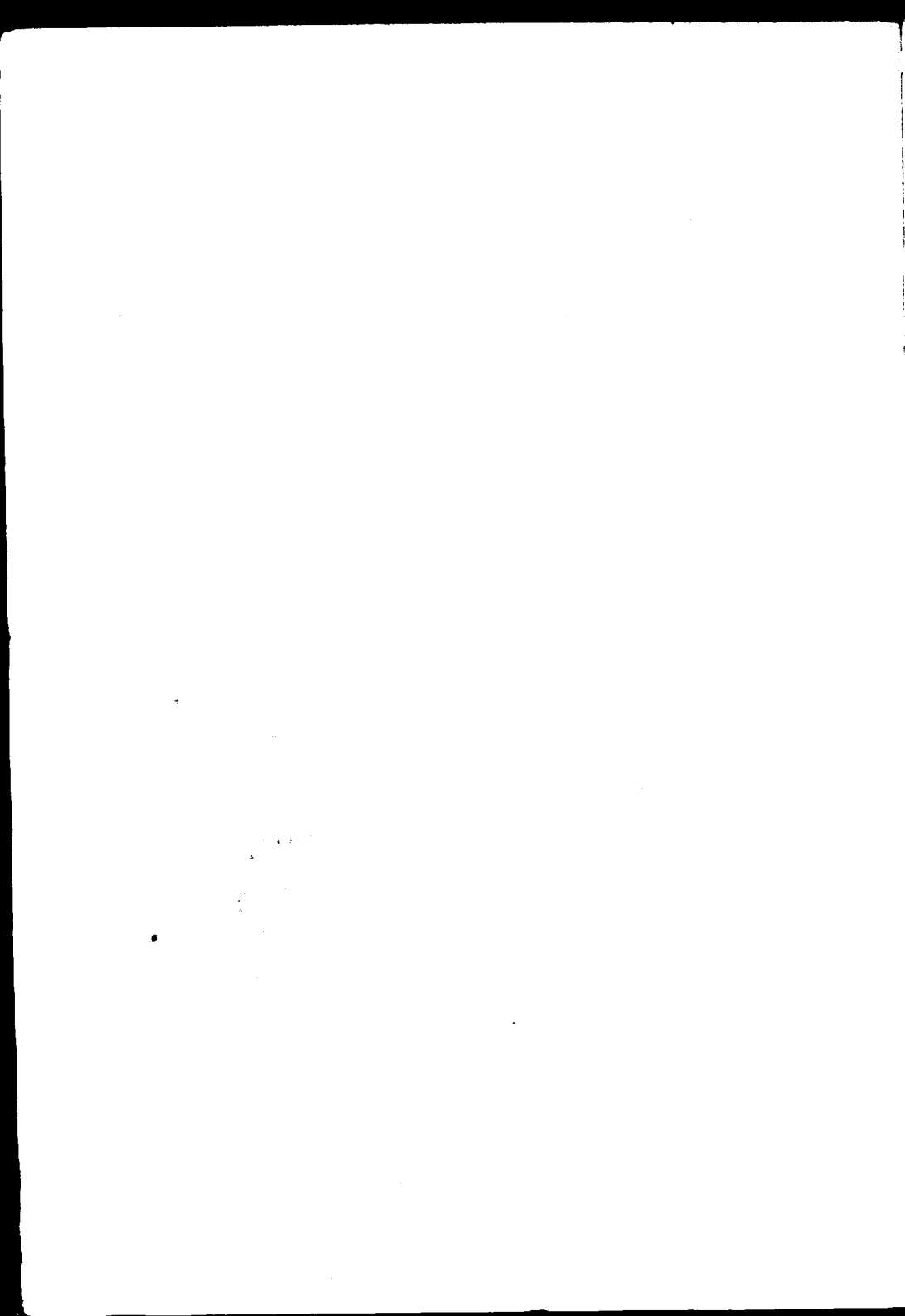


**Bernburg.**

Druck von Otto Dornblüth.

1893.





# Zur Kenntniss der Xanthene.

— 20 —

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Bern

von

Willy Wolff

aus Bernburg.



Bernburg.

Druck von Otto Dornblüth.

1893.



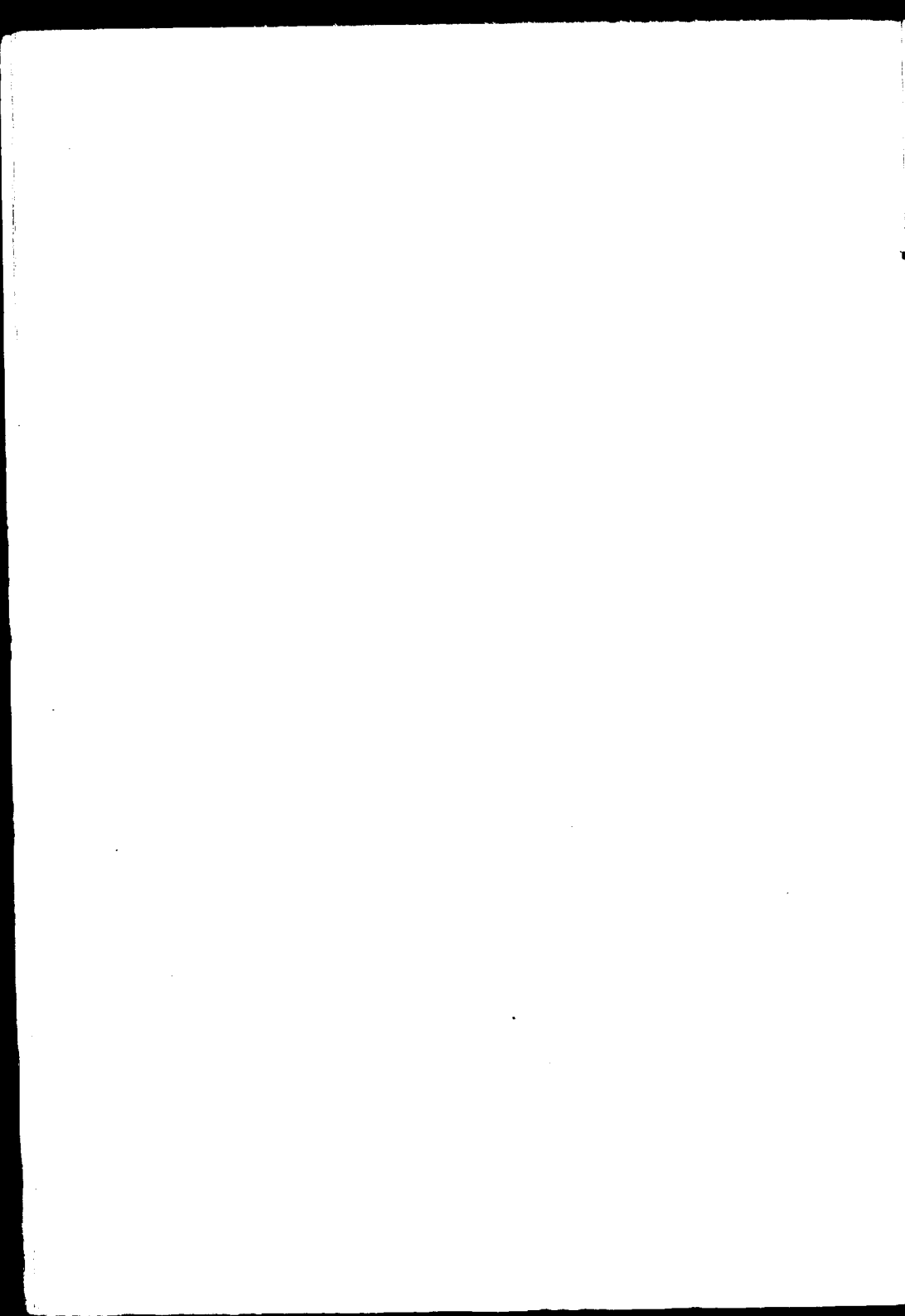
Meinen lieben Eltern  
in Verehrung und Dankbarkeit  
gewidmet.



Meinem hochverehrten Lehrer,

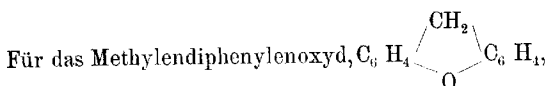
**Herrn Professor St. von Kostanecki,**

unter dessen Leitung nachstehende Arbeit ausgeführt wurde, für seinen freundlichen Rath und die rege Unterstützung, die er mir jederzeit zu Theil werden liess, meinen herzlichsten Dank.





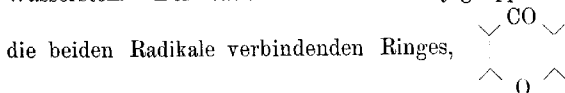
## Einleitung.



hat v. Kostanecki <sup>1)</sup> den Namen „Xanthen“ vorgeschlagen, weil dieser Körper zu dem Xanthon in derselben Beziehung steht wie das Anthracen zu dem Anthrachinon. Dadurch würde für die Derivate des Methylendiphenylenoxyds, welche bisher unter verschiedenen Namen beschrieben sind, eine vereinfachte und übersichtlichere Nomenclatur ermöglicht. So würde zum Beispiel die von Claisen <sup>2)</sup> als Benzal- $\beta$ -dinaphtyloxyd bezeichnete Verbindung Phenyldinaphtoxanthen heissen.

Die Xanthane sind Körper von der allgemeinen Formel  $R \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ | \\ O \end{array} R$ , in der R ein Radikal der aroma-

tischen Reihe bedeutet. Von diesen unterscheiden sich die Xanthane durch einen Mindergehalt an einem Atom Sauerstoff und einen Mehrgehalt an zwei Atomen Wasserstoff. Der Sauerstoff der Carbonylgruppe des

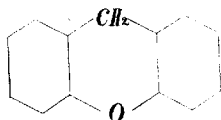


<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XXVI. 72.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 237. 261.

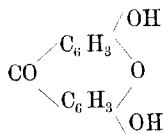
ist in den Xanthenen durch Wasserstoff ersetzt, so dass sie die allgemeine Formel  $R \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} R$  besitzen.

Bisher sind noch verhältnissmässig wenige Körper dargestellt, welche dieser Gruppe angehören; am bekanntesten von ihnen und am häufigsten beschrieben ist das Methylendiphenylenoxyd,



das Xanthen par excellence.

Dasselbe haben zuerst Baeyer<sup>1)</sup> und dann Graebe und Liebermann in Händen gehabt, aber in so geringen Mengen, dass sie es nicht näher beschreiben konnten. Später haben Salzmann und Wichelhaus<sup>2)</sup> bei ihrem Studium des Euxanthons,  $C_{13} H_8 O_4$ , aus diesem durch Destillation über glühenden Zinkstaub ein Reduktionsprodukt erhalten, welches die Zusammensetzung  $C_{13} H_8 O$  zeigte. Da sich dieser Körper vom Euxanthon

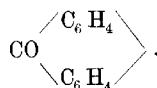


ableitete und drei Sauerstoffatome weniger als dieses

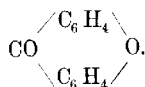
<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. IV. 662. Ann. Chem. u. Pharm. 155. 257.

<sup>2)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. X. 1400. 1403.

besass, so bezeichneten sie ihn als Carbodiphenylen und gaben ihm die Constitutionsformel:



Das Oxydationsprodukt, welches sie daraus durch Kochen mit Salpetersäure oder mit Permanganatlösung erhalten haben, und das um ein Sauerstoffatom reicher ist, benannten sie demnach Carbodiphenylenoxyd:

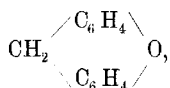


Sie beschreiben das Carbodiphenylen, das sie aus Alcohol umkristallisirt hatten, als blendend weisse Schuppen, die bei 99° schmelzen und sich in Alcohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, aber kaum in Wasser lösen.

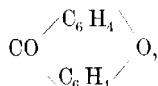
Merz und Weith<sup>1)</sup> gelangten durch Erhitzen von zwei Theilen Phenol mit einem Theile Chloraluminium neben niedriger siedenden Bestandtheilen, Benzol und Diphenyläther, zu einer Verbindung, die erst bei mehr als 290° überdestillirte, aus heissem Alcohol in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 98°,5 kristallisirte und durch die Verbrennung die Formel  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$  ergab. Da diese Verbindung beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 180—190° völlig intact blieb, so schien es

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XIV. 191.

ihnen wahrscheinlich, dass sie aromatischen Aethersauerstoff enthielt und als Methylendiphenyloxyd,



anzusprechen sei. Die Oxydation bestätigte diese Annahme, denn in Eisessig gelöst und mit Chromsäure gekocht, entstand daraus das entsprechende Aetherketon,



das Diphenylenketonoxyd, das Xanthon.

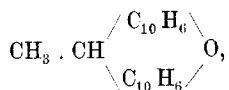
Auch bei der Destillation einer Mischung von Natriumphenylat und Natriummetaphosphat erhielt von Niederhäusern <sup>1)</sup> neben Phenol und Diphenyläther in geringer Menge den Methylendiphenyläther. Endlich stellte noch Graebe <sup>2)</sup> das Xanthen durch Einwirkung von Chloraluminium oder Bleioxyd auf ein Gemenge von zwei Theilen Phenol und einem Theil o-Kresol dar. Das reine Xanthen, welches leicht und in guter Ausbeute aus dem Xanthon durch Destillation mit Zinkstaub <sup>3)</sup> erhalten werden kann, schmilzt bei 100°,5 und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XV. 1124.

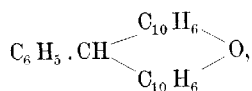
<sup>2)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XVI. 862.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chemie 254. 282.

Die Kenntniss einiger Xanthene der Naphtalinreihe verdanken wir Claisen.<sup>1)</sup> Das Methyldinaphtoxanthen,



welches er als Aethyliden- $\beta$ -dinaphtyloxyd beschreibt, wurde von ihm als Reactionsprodukt von Acetaldehyd und  $\beta$ -Naphtol gewonnen, wenn er diese Substanzen mit Eisessig im geschlossenen Rohre längere Zeit auf 200° erhitzte. Das Methyldinaphtoxanthen schmilzt bei 173° und giebt mit concentrirter Schwefelsäure ebenfalls eine stark grün fluorescirende Lösung. Indem Claisen  $\beta$ -Naphtol und Benzaldehyd in Eisessig mit etwas Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmte, gelangte er zu dem schön kristallisirenden, bei 189°—190° schmelzenden Benzal- $\beta$ -dinaphtyloxyd,

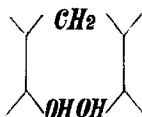


das wir jetzt als Phenyldinaphtoxanthen bezeichnen.

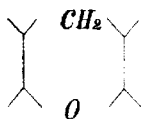
Soweit bis dahin die Kenntniss der Xanthene. Auf Grund der zahlreichen Arbeiten über die Einwirkungsprodukte der Aldehyde auf die Phenole ergab sich nun ein Weg, der zu den Xanthenen, resp. Oxyxanthenen und ihren Homologen führen konnte. Die Aldehyde greifen nämlich bei einigen Phenolen in die

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 237. 261. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XIX. 3317.

Orthostellung zu den Hydroxylen ein, so dass Körper entstehen von der allgemeinen Formel:



Würde es gelingen, aus den beiden Hydroxylen die Elemente eines Moleküls Wasser abzuspalten, so könnten unter Schliessung des mittleren Ringes direct Xanthene,



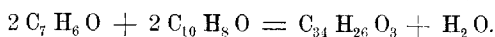
resp. Oxyxanthene entstehen.

Die Einwirkung der Aldehyde auf Phenole hat im Jahre 1871 zuerst Baeyer<sup>1)</sup> beobachtet. Bei Gelegenheit des Studiums der Phenolfarbstoffe machte er die Bemerkung, dass das Bittermandelöl ähnlich wie die Phtalsäure beim Erhitzen mit Pyrogallussäure eine Verbindung liefert. Er versuchte diese Reaction auch mit dem gewöhnlichen Aldehyd, indem er denselben im zugeschmolzenen Rohre mit Pyrogallussäure erhitze. Er erhielt indessen eine braunrothe, glasige Masse, die sich nicht in Alkalien löste und keine Verwandtschaft mit den Phenolfarbstoffen zeigte. Setzte er aber dem

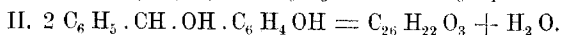
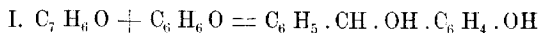
<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. V. 25.

Gemenge der beiden Substanzen etwas Salzsäure oder Schwefelsäure zu und erwärmte gelinde, so trat eine rothe Färbung ein, die auf Zusatz von Alkalien in ein schönes Violett überging.

Bei der weiteren Verfolgung dieses Vorganges gelangte Baeyer schon zu dem Schlusse, dass sich alle Aldehyde mit allen Phenolen zu Körpern vereinigen, die in die Gruppe der Phenolfarbstoffe gehören. So erhielt er Condensationsprodukte aus Bittermandelöl, Aldehyd, Furfurol und salicyliger Säure auf der einen und Pyrogallussäure und Resorcin auf der anderen Seite. Diese Verbindungen zeichneten sich alle durch ausgeprägten Farbstoffcharakter aus und gaben mit Alkalien stark gefärbte Lösungen. Baeyer nahm an, dass sie aus je zwei Molekülen der Componenten unter Austritt eines Moleküles Wasser entstanden seien. Im Verlaufe seiner weiteren Untersuchungen<sup>1)</sup> beschreibt er auch ein Condensationsprodukt aus Bittermandelöl und Naphtol und giebt dafür folgende Gleichung:



Ebenso beschreibt er ein Condensationsprodukt aus Bittermandelöl und Phenol und hält es für sehr wahrscheinlich, dass sich diese Substanzen zunächst zu einer aldolartigen Verbindung vereinigen, die in zweiter Phase durch Austritt von Wasser das endliche Reaktionsprodukt liefert:



<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. V. 281.

Die hypothetische Substanz „1 Aldehyd + 1 Phenol“ stellte er in Zusammenhang mit der von Paterno<sup>1)</sup> entdeckten Verbindung des Benzyls mit dem Phenol, welche der Letztere nach der Zincke'schen Methode aus Benzylchlorür und Phenol erhalten hatte. Jene Aldehydsubstanz lieferte nämlich dieses benzylirte Phenol als Reduktionsprodukt und bei der Oxydation benzoylirtes Phenol, es stand daher zwischen diesen und liess den genetischen Zusammenhang Beider erkennen:

I.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4OH$  Benzylirtes Phenol.

II.  $C_6H_5 \cdot CH \cdot OH \cdot C_6H_4OH$  Hypothetische Aldehydverbindung.

III.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4OH$  Benzoylirtes Phenol.

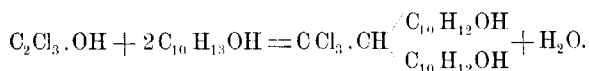
Später wendete Baeyer<sup>2)</sup> an Stelle des Bittermandelöls auch den Formaldehyd in Form seiner Verbindung mit Essigsäure, das Methylenacetat, an und liess dasselbe in wässriger Lösung und unter Zusatz von concentrirter Salzsäure auf Phenole und Phenolsäuren und schliesslich auch auf aromatische Kohlenwasserstoffe einwirken. So erhielt er mit Phenol ein farbloses Harz, mit Pyrogallussäure eine farblose, in Wasser lösliche Tannin-ähnliche Verbindung und mit Resorcin einen in den gewöhnlichen Reagentien unlöslichen Körper, der beim Erhitzen wie Zunder verbrennt und ihm auch durch sein sonstiges Verhalten den Gedanken nahe legte, dass er der Holzsubstanz ähnlich zusammengesetzt sei.

<sup>1)</sup> Gazzetta chimica Italiana vol. 2. pag. 1. 1872.

<sup>2)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. V. 1096.



Emil Jäger<sup>1)</sup> liess Chloral und Thymol bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure auf einander einwirken und stellte auf diese Weise eine krystallisirende Substanz dar, welche ihrer Zusammensetzung nach der Formel  $C Cl_3 \cdot CH \cdot (C_{10} H_{12} \cdot OH)_2$  entsprach und deren Bildung aus einem Molekül Chloral und zwei Molekülen Thymol nach folgender Gleichung erfolgt ist:



Jäger beobachtete also als der Erste die Vereinigung von einem Moleküle eines Aldehydes mit zwei Molekülen eines Phenoles unter Austritt von Wasser, wobei der Aldehydrest direct in den Kern des aromatischen Bestandtheiles eingreift. Die Constitution dieses neuen, Dithymyltrichloraethan genannten, Körpers blieb indessen unaufgeklärt. In ganz analoger Weise stellte ter Mer<sup>2)</sup> aus Methylal und Anisol das Dimethoxyphenyl-

methan,  $CH_2 \cdot \begin{matrix} C_6 H_4 \cdot OCH_3 \\ C_6 H_4 \cdot OCH_3 \end{matrix}$ , und aus Choral und Phenol

das Dioxyphenyltrichloraethan,  $C Cl_3 \cdot CH \cdot \begin{matrix} C_6 H_4 OH \\ C_6 H_6 OH \end{matrix}$ ,

her. Auch in diesen Fällen wurde die Vereinigung von zwei Molekülen eines Phenoles mit einem Moleküle Aldehyd unter gleichzeitiger Abspaltung eines Moleküls Wasser constatirt.

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. VII. 1197.

<sup>2)</sup> Ber. d. Deutsch. ehem. Ges. VII. 1200.

Indem Koelle<sup>1)</sup> zu einer Lösung von  $\beta$ -Naphtol in Natronlauge Methylenjodid zufügte, beobachtete er die Bildung des Methylen- $\beta$ -dinaphtyläthers, einer in seidenglänzenden Nadeln kristallisirenden Substanz, die bei  $133^{\circ}$ — $134^{\circ}$  schmilzt und der die Formel  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{O} \cdot \text{C}_{10} \text{H}_7 \\ \diagdown \text{O} \cdot \text{C}_{10} \text{H}_7 \end{array}$  zukommt. Aus  $\beta$ -Naphtolnatrium und Aethylenjodid hat er den Aethylen- $\beta$ -dinaphtyläther erhalten. Unter diesen Bedingungen war also nur die Bildung acetalartiger Körper vor sich gegangen.

Claus und Trainer<sup>2)</sup> untersuchten die Einwirkung von Aldehyd auf Phenol, indem sie ein Molekül Aldehyd und zwei Moleküle Phenol in Aether auflösten und in die gut gekühlte Lösung Salzsäuregas einleiteten. Sie erhielten ein sprödes, hartes, gelbgraues Harz, das sich in wässrigen, alkalischen Flüssigkeiten leicht löste und in Uebereinstimmung mit der Analyse als ein Aethylidendiphenol von der Formel

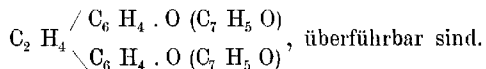
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6 \text{H}_4 \text{OH} \\ \diagdown \text{C}_6 \text{H}_4 \text{OH} \end{array}$  angesprochen wurde. Aus  $\alpha$ -Naphtol stellten sie unter denselben Bedingungen Aethyliden- $\alpha$ -dinaphtol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_{10} \text{H}_6 \text{OH} \\ \diagdown \text{C}_{10} \text{H}_6 \text{OH} \end{array}$   $\alpha$ , dar, während sie aus  $\beta$ -Naphtol nur eine acetalartige Verbindung,

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \cdot \text{C}_{10} \text{H}_7 \\ \diagdown \text{O} \cdot \text{C}_{10} \text{H}_7 \end{array}$   $\beta$ , gewinnen konnten.

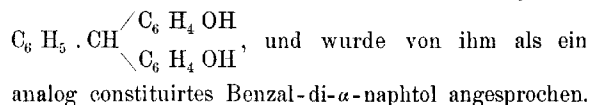
<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XIII. 1954.

<sup>2)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XIX. 3009.

Nach Fabinyi's<sup>1)</sup> Angabe bildet das Aethyliden-diphenol, welches Claus und Trainer als ein gelbgraues Harz beschrieben haben, weisse, bei 122° schmelzende Blättchen, die durch Erhitzen mit Benzoylchlorid in ein kristallinisches, bei 152° schmelzendes Dibenzoat,



Mit dem Studium der Einwirkung der Aldehyde auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol hat sich Claisen<sup>2)</sup> eingehend beschäftigt. Er fand, dass sich  $\alpha$ -Naphtol mit Benzaldehyd zu einem weissen, pulverigen Condensationsprodukte vereinigt, das sich in Alkalien leicht löst und in dieser alkalischen Lösung durch Oxydation rasch eine dunkelrothviolette, aber wenig beständige Färbung annimmt. Dieser Körper zeigte also ähnliche Eigenschaften wie das Döbner'sche<sup>3)</sup> Benzaldiphenol,



analog constituirtes Benzal-di- $\alpha$ -naphtol angesprochen.

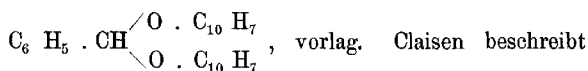
Ein anderes Verhalten zeigte das  $\beta$ -Naphtol. Eine mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte Lösung von Benzaldehyd und  $\beta$ -Naphtol scheidet bei niedriger Temperatur nach längerem Stehen einen kristallinischen Körper ab, der bei 203°—205° schmilzt, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer und in

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XI. 283.

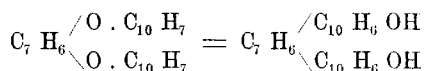
<sup>2)</sup> Annal. Chem. Pharm. 237. 261. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XIX. 3316.

<sup>3)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XII. 1464.

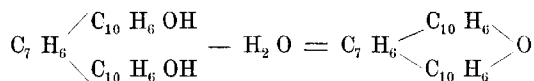
wässrigen Alkalien garnicht löslich ist. Zusammensetzung und Eigenschaften dieses Körpers liessen leicht erkennen, dass hier kein eigentliches Condensationsprodukt, sondern ein Benzalglycoldinaphtylacetal,



ferner, dass sich diese Verbindung als wenig beständig erwies. Mit Eisessig und einigen Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, ging sie unter Wanderung des Aldehydrestes in den Kern

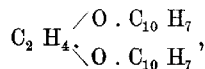


und gleichzeitiger Wasserabspaltung

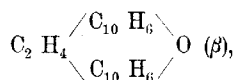


in das prächtig kristallisirende, gleichfalls alkaliunlösliche, bei 189°—190° schmelzende Benzaldinaphtyloxyd über, das sich auch leicht direct gewinnen liess, wenn man  $\beta$ -Naphtol, Benzaldehyd und Eisessig mit etwas Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmte.

Ein ganz ähnliches Verhalten beobachtete Claisen beim Acetaldehyd gegenüber  $\beta$ -Naphtol und er konnte die Reaktion nach Belieben so leiten, dass er entweder das Aethylidendinaphtylacetal,



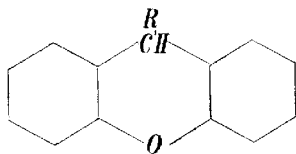
oder, indem er im Rohr auf 200° erhitzte, das eigentliche Condensationsprodukt,



das Aethyliden- $\beta$ -dinaphtyloxyd erhielt.

$\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol zeigten also insofern ein verschiedenes Verhalten, als das Erstere mit Aldehyden alkalilösliche Condensationsprodukte  $\text{R} \cdot \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_{10} \text{H}_6 \text{OH} \\ \diagdown \text{C}_{10} \text{H}_6 \text{OH} \end{array}$  bildete, während beim  $\beta$ -Naphtol die Reaktion noch einen Schritt weiter ging und alkaliunlösliche innere Anhydride,  $\text{R} \cdot \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_{10} \text{H}_6 \diagdown \\ \diagdown \text{C}_{10} \text{H}_6 \diagup \end{array} \text{O}$ , erzeugt wurden. Diesen

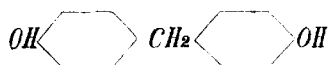
Unterschied führte Claisen darauf zurück, dass im ersteren Falle der Aldehydrest in Parastellung, im letzteren Falle in Orthostellung zu den Phenolhydroxylgruppen tritt. Die Anhydridbildung erklärt sich dann einfach aus der Tendenz, durch Wasserspaltung innerhalb des Moleküls einen sechsgliedrigen, sauerstoffhaltigen Ring



zu bilden, wie ein solcher auch im Diphenylenketon-oxyd, Euxanthon etc. angenommen wird und wie er

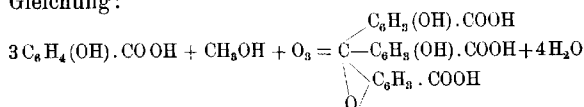
sich immer mit Leichtigkeit zu bilden scheint, wenn zwei Phenolmoleküle durch ein zu beiden Hydroxylgruppen in Orthostellung befindliches Kohlenstoffatom verkettet sind.

Ueber ein Reaktionsprodukt von Formaldehyd auf Phenol berichteten neuerdings Nölting und Herzberg<sup>1)</sup>. Bei Einwirkung von einem Moleküle Formaldehyd auf zwei Moleküle Phenol in Gegenwart von sehr verdünnter Salzsäure konnten sie leicht und in guter Ausbeute das Dioxydiphenylmethan erhalten, dem die Constitutionsformel



zukommt.

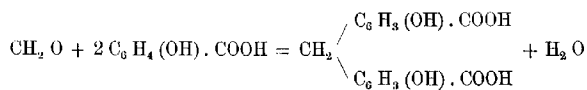
Die Reaktion der Aldehyde auf Phenole und Phenolsäuren hat ihre praktische Verwerthung in dem der Firma Joh. Rud. Geigy & Co. im Jahre 1889 ertheilten Patente<sup>2)</sup> zur Darstellung beizenfärbender Triphenylmethanfarbstoffe erhalten. Es giebt für diese Darstellung zwei Wege an: 1. einen directen für die Aurintricarbonsäure, indem drei Moleküle Salicylsäure mit einem Molekül Methylalkohol, (Formaldehyd, Methylal) mittelst concentrirter Schwefelsäure und Natriumnitrit nach der Gleichung:



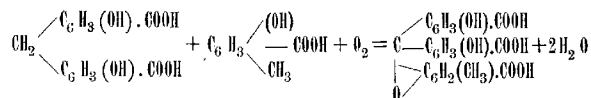
<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 1892. No. 12.

<sup>2)</sup> D. R. P. 49970.

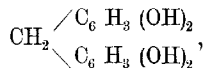
zu Aurintricarbonsäure condensirt werden und 2. einen indirecten für die Bildung der methylhomologen Aurintricarbonsäure, indem zuerst als Zwischenstufe durch Condensation von einem Moleküle Formaldehyd mit zwei Molekülen Salicylsäure in Gegenwart von concentrirter Salzsäure nach der Gleichung:



Dioxydiphenylmethandicarbonsäure dargestellt und diese dann mit einem Moleküle Kresotinsäure vermittelt Natriumnitrits und concentrirter Schwefelsäure condensirt wird nach der Gleichung:

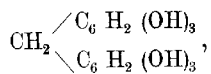


Diese Reaktion des Geygy'schen Patentes benutzte Caro <sup>1)</sup>, um durch Anwendung anderer aromatischer Oxyssäuren oder Phenole zu Carbonsäuren der Oxaurine mit mehr oder weniger Hydroxyl- oder Carboxylgruppen zu gelangen. Als directe Einwirkungsprodukte des Formaldehyds auf Phenole und Phenolsäuren beschreibt er das Methylendiresorcin (Tetraoxydiphenylmethan)

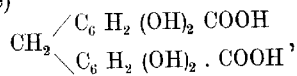


<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XXV. 940.

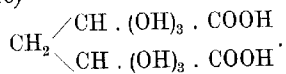
das Methylendipyrogallol (Hexaoxydiphenylmethan)



die Methylendiresorcyssäure (Tetraoxydiphenylmethan-  
dicarbonsäure)



und die Methylendigallussäure (Hexaoxydiphenylmethan-  
dicarbonsäure)





## Experimenteller Theil.

---

Ich habe zunächst die Einwirkung des Formaldehyds auf  $\beta$ -Naphthol studirt, da man aus der analogen Reaktion zwischen Paraldehyd oder Benzaldehyd auf  $\beta$ -Naphthol die Bildung eines Dinaphtoxanthens erwarten konnte. Dieselbe Reaktion ist nun vor ganz kurzem auch von Hosäus<sup>1)</sup> und Abel<sup>2)</sup> bearbeitet worden. Beide erhielten als Reaktionsprodukt das Dioxy- $\beta$ -dinaphtylmethan. Die Versuche von Hosäus, durch Wasserabspaltung zu einem Dinaphtoxanthen zu gelangen, blieben erfolglos. Herr Abel erwähnt keine Anhydri-  
sierungsversuche, indem er der Ansicht ist, dass die Methylengruppe sich nicht in Orthostellung zu den Hydroxylen befindet „da man wahrscheinlich unter diesen Umständen eine innere Anhydridbildung erhalten würde, wie sie Claisen<sup>3)</sup> bei der Condensation von  $\beta$ -Naphthol mit Aldehyden nachgewiesen hat.“

Wie weiter unten gezeigt werden soll, gelingt es sehr leicht, das Dioxy- $\beta$ -dinaphtylmethan in sein Anhydrid, das Dinaphtoxanthen, überzuführen. Hierdurch ist die in Frage gestellt Orthostellung der genannten Gruppen bewiesen. Zugleich ersieht man, dass der

---

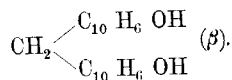
<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XXV. 3214.

<sup>2)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XXV. 3478.

<sup>3)</sup> Liebigs Annal. 237. 261.

Formaldehyd analog dem Paraldehyd auf das  $\beta$ -Naphtol einwirkt. Der einzige Unterschied zwischen beiden Reaktionen ist nur der, dass beim Formaldehyd eine Dioxyverbindung, beim Paraldehyd aber das Anhydrid der entsprechenden Dioxyverbindung entsteht. Die beiden Hydroxyle sind durch den Einfluss der Aethylidengruppe offenbar mehr als durch die Methylengruppe praedisponirt, Wasser abzuspalten, denn unter ganz denselben Bedingungen habe ich aus dem Formaldehyd das Dioxydinaphtylmethan, aus Paraldehyd aber das Methyl-Dinaphtoxanthen erhalten.

**Dioxy- $\beta$ -Dinaphtylmethan.**



Fügt man zu 3,8 Theilen  $\beta$ -Naphtol 20 Theile verdünnte Salzsäure (5 = 1), so viel Alkohol, dass eben Lösung erfolgt, und endlich 1 Theil Formaldehydlösung (40%), so scheiden sich schon in der Kälte nach längerem Stehen grosse, weisse, seidenglänzende Nadeln ab, die sich aus Alkohol umkristallisiren lassen. Wenn man die Reaktion durch Erwärmen beschleunigt, so tritt Rothfärbung der Flüssigkeit und sofort Abscheidung eines mehr oder weniger verunreinigten, rothgefärbten Reaktionsproduktes ein. Dasselbe erhält jedoch schon nach einmaligem Umkristallisiren aus Alkohol seine rein weisse Farbe. Beim Trocknen der Substanz sind höhere Wärmegrade zu vermeiden.

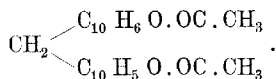
Das so gewonnene Produkt ist in verdünnter Natronlauge leicht löslich und in eine Diacetylverbindung überführbar, so dass es also ein wirkliches Condensationsprodukt des Formaldehyds mit  $\beta$ -Naphthol, das Dioxy- $\beta$ -Dinaphtylmethan, darstellt. Auch durch den Schmelzpunkt, der bei 194° liegt, unterscheidet es sich von dem von Koelle<sup>1)</sup> beschriebenen, bei 133° schmelzenden Methylendinaphtyläther von der Zusammensetzung:  $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{O C}_{10} \text{H}_7 \\ \text{O C}_{10} \text{H}_7 \end{cases}$ .

Das Dioxydinaphtylmethan ist in Alkohol, Eisessig, Aceton, Aether und Chloroform löslich, schwer löslich in Benzol und Toluol, unlöslich in Wasser, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit brauner Farbe. Bei 194° schmilzt es unter Zersetzung. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Bei der Verbrennung gaben 0,2665 Substanz 0,7890  $\text{CO}_2$  und 0,1162  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{21} \text{H}_{16} \text{O}_2$ :	gefunden:
C. 84,00	83,88 p. Ct.
H. 5,33	5,03 „ „

#### Diacetyldioxydinaphtylmethan.



Beim Kochen von Dioxy- $\beta$ -dinaphtylmethan mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und entwässertem

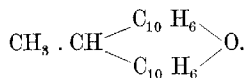
<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XIII. 1954.

Natriumacetat erfolgt zunächst eine klare Lösung, aus welcher sich auf Wasserzusatz beim Erkalten eine weisse kristallinische Masse abscheidet. Nachdem dieselbe durch Waschen mit verdünnter Natronlauge und mit Wasser von etwa unverändertem Dioxydinaphtylmethan und anhaftendem Natriumacetat befreit war, wurde sie durch Umkristallisiren aus Eisessig, in feinen, sehr weissen, seidenglänzenden Nadeln erhalten. Dieselben sind sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in Aether und unlöslich in Wasser. Sie schmelzen glatt bei 211°. Durch die Analyse wurde festgestellt, dass zwei Acetylgruppen in das Dioxdinaphtylmethan eingetreten waren.

0,2330 Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,6652 CO<sub>2</sub> und 0,1121 H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> :	gefunden:
C. 78,10	77,85 p. Ct.
H. 5,21	5,34 „ „

#### Methyldinaphtoxanthen.



Wenn man 8,6 Theile  $\beta$ -Naphtol in Alkohol löst, 1,3 Theile Paraldehyd und dann Salzsäure bis zur beginnenden Trübung zufügt, so erhält man nicht, wie erwartet werden könnte, das dem Dioxydinaphtylmethan entsprechende Dioxydinaphtylaethan, sondern sein An-

hydrid, das Methyldinaphtoxanthen, welches Claisen dargestellt hat, indem er  $\beta$ -Naphtol, Paraldehyd und etwas Eisessig im Rohr auf  $200^{\circ}$  erhitzte. Das von mir erhaltene, aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol sehr schön kristallisirende Produkt wurde durch seinen Schmelzpunkt, der bei  $173^{\circ}$  liegt, und die übrigen Eigenschaften, sowie auch durch die Analyse mit dem Claisen'schen Praeparate identificirt. Die Reaktion verläuft quantitativ.

Es gaben 0,2061 Substanz 0,6710  $\text{CO}_2$  und 0,1008  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{22} \text{H}_{16} \text{O}$ :	gefunden:
C. 89,18	88,80 p. Ct.
H. 5,4	5,43 „ „

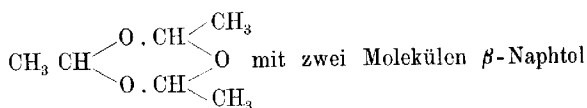
---

Bei meinen Versuchen über die Einwirkung von Paraldehyd auf  $\beta$ -Naphtol habe ich ausser dem soeben beschriebenen Methyldinaphtoxanthen unter etwas veränderten Bedingungen noch einen zweiten Körper erhalten, über dessen Zusammensetzung ich jedoch zur Zeit noch nichts Näheres anzugeben vermag. Dieser Körper entsteht, wenn man Paraldehyd im Ueberschusse, mindestens das Dreifache der (als Acetaldehyd) berechneten Menge, auf  $\beta$ -Naphtol einwirken lässt. Löst man  $\beta$ -Naphtol in Alkohol und fügt zu dieser Lösung reichlich Paraldehyd und dann Salzsäure bis zur beginnenden Trübung, so scheidet sich schnell ein Oel ab, welches bald erstarrt und, wie die nähere Untersuchung ergab, aus Methyldinaphtoxanthen besteht. Ueber der erstarrten Kristallmasse sammeln sich nun eine grosse Menge weisser Kristallblättchen, die von der übrigen Masse leicht getrennt werden können. Durch Umkristallisiren aus Alkohol erhält man sehr weisse Kristalle von derbem, blättrigem Gefüge, die in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich sind. In Wasser und wässrigen Alkalien sind sie unlöslich, beim Kochen mit diesen Flüssigkeiten wandeln sie sich in Oeltröpfchen, die beim Erkalten wieder kristallinisch

erstarren. Die Substanz schmilzt glatt bei 91°. Durch Kochen mit wässrigem oder alkoholischem Kali erleidet sie keine Veränderung. Die Verbrennung ergab folgende Werthe:

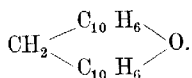
0,2294 der Substanz lieferten 0,6571 CO<sub>2</sub> und 0,1341 H<sub>2</sub>O;  
gefunden: 78,12 p. Ct. C und 6,49 p. Ct. H.

Diese Zahlen nehmen deshalb ein besonderes Interesse für sich in Anspruch, weil sie mit ziemlicher Genauigkeit mit denjenigen Werthen übereinstimmen, welche sich aus einer Substanz ableiten, die etwa durch Condensation von einem Moleküle Paraldehyd:



unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden wäre.

### Dinaphtoxanthen.



Um das Dinaphtoxanthen durch Wasserabspaltung aus dem Dioxy- $\beta$ -dinaphtylmethan herzustellen, erwärmte ich eine Mischung von 20 g der letzteren Substanz, 250 g Toluol und 5,4 g Phosphoroxchlorid am Luftkühler im Oelbade auf 110°. Es treten alsbald

Salzsäuredämpfe auf, das Dioxydinaphtylmethan, welches sich als solches in der gegebenen Menge Toluol nicht löst, geht in Lösung und das Reaktionsgemisch nimmt eine rothe Farbe an. Die Erwärmung wurde solange fortgesetzt, bis ein Entweichen von Salzsäuredämpfen nicht mehr wahrzunehmen war. Die rothe Lösung kann nun durch Kochen mit Thierkohle vollständig entfärbt und etwas eingedampft werden, worauf beim Erkalten rein weisse, derbe Prismen, die meist zu Büscheln gruppirt sind, auskristallisiren. Bequemer ist es, die gefärbte Toluollösung bei der Filtration direct in starken Alkohol einfliessen zu lassen, wodurch das Reaktionsprodukt sofort kristallinisch in Form von feinen, weissen Nadeln ausgeschieden wird. Die Ausbeute ist sehr gut.

Das Dinaphtoxanthen ist leicht löslich in Toluol, schwer löslich in heissem Alkohol und Eisessig, unlöslich in kaltem Alkohol, in Aether wie auch in Wasser und Alkalien. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelbgrüner Farbe und starker, prachtvoll hellgrüner Fluorescenz. Es schmilzt bei  $199^{\circ}$ .

0,2244 Substanz gaben 0,7325  $\text{CO}_2$  und 0,1008  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{21} \text{H}_{14} \text{O}$ :	gefunden:
C. 89,36	89,02 p. Ct.
H. 4,96	4,99 „ „

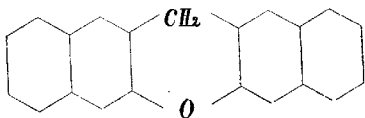


### Oxydation des Dinaphtoxanthens.

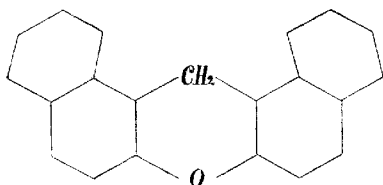
Um den Zusammenhang des Dinaphtoxanthens mit den Dinaphtoxanthonen herzustellen, hatte ich zunächst versucht, das Dinaphtoxanthan durch Oxydation in das entsprechende Xanthon überzuführen. Durch Vergleichung dieses Oxydationsproduktes mit den bekannten Dinaphtoxanthonen wäre dann ein Rückschluss auf die Constitution des Dinaphtoxanthens gestattet, für welche drei Möglichkeiten gegeben sind. Da der Formaldehyd, wie durch die Anhydridbildung bewiesen ist, in die Orthostellung zu den Hydroxylen des  $\beta$ -Naphtols eingreift, so kann der Methylenrest zweimal die  $\beta$ -Stellung oder auch zweimal die  $\alpha$ -Stellung einnehmen. Die dritte Möglichkeit wäre, daß der Methylenrest sich im einen Naphtalinkerne in die  $\beta$ -Stellung, im anderen in die  $\alpha$ -Stellung begiebt, denn wenn es auch sehr wahrscheinlich ist, dass der Formaldehyd in Jedes der beiden Naphtolmoleküle in gleicher Weise eingreift, so ist die Nothwendigkeit für diese Annahme keineswegs begründet.

Die Constitution für die drei möglichen Dinaphtoxanthene wäre demnach folgendermassen zu formuliren:

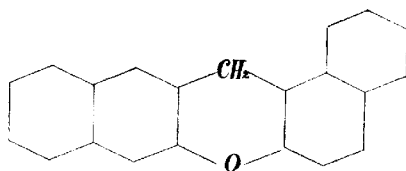
I. Der Methylenrest stellt sich zweimal in  $\beta$ -Stellung:



II. Der Methylenrest stellt sich zweimal in  $\alpha$ -Stellung:



III. Der Methylenrest nimmt einmal die  $\alpha$ - und einmal die  $\beta$ -Stellung ein:



Das Dinaphtoxanthen wurde zur Oxydation in siedendem Eisessig gelöst und der Lösung die berechnete Menge Chromsäure, die zuvor ebenfalls in Eisessig gelöst war, zugefügt. Diese Mischung, solange gekocht bis die braune Farbe der Chromsäure in die dunkelgrüne des Chromoxyds übergegangen war, schied auf Zusatz von Wasser eine stark verunreinigte Kristallmasse aus, die, nachdem sie gut ausgewaschen war, nur durch häufiges Umkristallisiren aus Eisessig und wiederholtes Kochen mit Thierkohle entfärbt werden konnte. Obgleich der Schmelzpunkt der so gewonnenen, farblosen, nadelförmigen Kristalle bei  $240^{\circ}$ — $241^{\circ}$  lag,

so konnte ich doch immer nur Analysenresultate erhalten, welche zwischen den für Dinaphtoxanthen und Dinaphtoxanthon berechneten Werthen standen.

### Reduktion von $\beta$ -Naphtoxanthon.

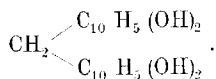
Da ich durch die Oxydation des Dinaphtoxanthens zu einem Naphtoxanthon nicht gelangen konnte, so schlug ich den umgekehrten Weg ein, um durch Reduktion von Naphtoxanthon das entsprechende Xanthen zu erhalten. Von der Vermuthung ausgehend, dass das  $\beta$ -Naphtoxanthon, welches aus  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure vom Schmelzpunkt  $156^{\circ}$  durch Destillation mit Essigsäureanhydrid leicht erhalten werden kann, in engster Beziehung zu dem von mir beschriebenen Dinaphtoxanthen steht, wählte ich zunächst dieses für die Ausführung meines Versuches.

Ich löste das  $\beta$ -Naphtoxanthon in siedendem Eisessig und fügte, indem ich die Lösung zwölf Stunden lang im Kochen erhielt, in kürzeren Pausen abwechselnd kleine Portionen Zinkstaub und wenige Tropfen Salzsäure hinzu. Diese Manipulation hatte ich solange fortgesetzt bis ich durch Ausfällen der Lösung mit Wasser und Umkristallisiren des Reaktionsproduktes aus einer Mischung von Toluol und Alkohol eine Substanz erhielt, die bei weiterer Reduktion ihren Schmelzpunkt nicht mehr veränderte. Auf diese Weise erhielt ich fast weisse Nadeln, die in ihrem Verhalten dem

Dinaphtoxanthen durchaus ähnlich waren, denselben Schmelzpunkt wie dieses, 199°, zeigten und mit concentrirter Schwefelsäure nicht mehr die dunkelgrüne Fluorescenz des  $\beta$ -Naphtoxanthons, sondern die sehr charakteristische, mehr gelbliche, hellgrüne Fluorescenz des Dinaphtoxanthens zeigten. Indessen habe ich auch hier durch die Analyse nur Resultate erhalten, welche allerdings den für das Dinaphtoxanthen berechneten Werthen sehr nahe standen und ebenso wie der Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften des Reaktionsproduktes den Beweis lieferten, dass eine Reduktion stattgefunden hat, die aber immerhin nicht als ausreichend angesehen werden konnte.

Um in derselben Weise wie ich vom  $\beta$ -Naphtol zum Dinaphtoxanthen gelangte, die Gewinnung der Oxyxanthene zu erreichen, untersuchte ich die Einwirkung von Formaldehyd auf die Dioxynaphtaline und fand, dass derselbe mit dem (2.7)-Dioxynaphtalin ein Condensationsprodukt liefert.

#### Tetraoxydinaphtylmethan.



4.2 Theile (2.7)-Dioxynaphtalin werden in verdünnter Salzsäure (5=1) gelöst und zu der erkalteten Lösung wird 1 Theil Formaldehydlösung (40%) zuge-

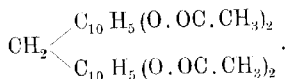
fügt. Der entstehende kristallinische, erst grauweiße, bald blaviolett werdende Niederschlag, der sich nach einigen Stunden gut abgesetzt hat, wird auf dem Filter gesammelt, mit Wasser tüchtig ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisirt. So erhält man weissliche Nadeln, die in Toluol und Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und auch mit Alkalien eine farblose Lösung geben. Die Substanz bräunt sich bei 230° und schmilzt bei 252° unter stürmischer Zersetzung.

Bei der Analyse lieferten 0,2064 der Substanz 0,5730 CO<sub>2</sub> und 0,0883 H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> :	gefunden:
C. 75.89	75.71 p. Ct.
H. 4.82	4.75 „ „

Eine sehr schöne Reaktion giebt das Tetraoxydinaphtylmethan mit concentrirter Schwefelsäure, welche dasselbe zunächst mit gelber Farbe löst. Die Lösung röthet sich aber bald durch Sauerstoffaufnahme und nimmt bei fortschreitender Oxydation eine tiefrothe Nüance an. Die veränderte Substanz wird durch Wasserzusatz aus dieser Lösung in blauen Flocken ausgeschieden.

#### Tetraacetyltetraoxydinaphtylmethan.



Diesen Essigester erhält man in quantitativer Ausbeute, wenn man das Tetraoxydinaphtylmethan mit

Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat kurze Zeit kocht. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Brei weißer Kristalle. Nach dem Waschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser wurden dieselben aus heissem Eisessig, in welchem sie leicht löslich sind, umkristallisiert. Die so erhaltenen, glänzend weissen, festen Nadeln sind in Alkohol unlöslich und schmelzen bei  $249,5^{\circ}$ . Durch die Analyse wurden sie als das Tetraacetyl-Derivat des Tetraoxydinaphtylmethans charakterisiert.

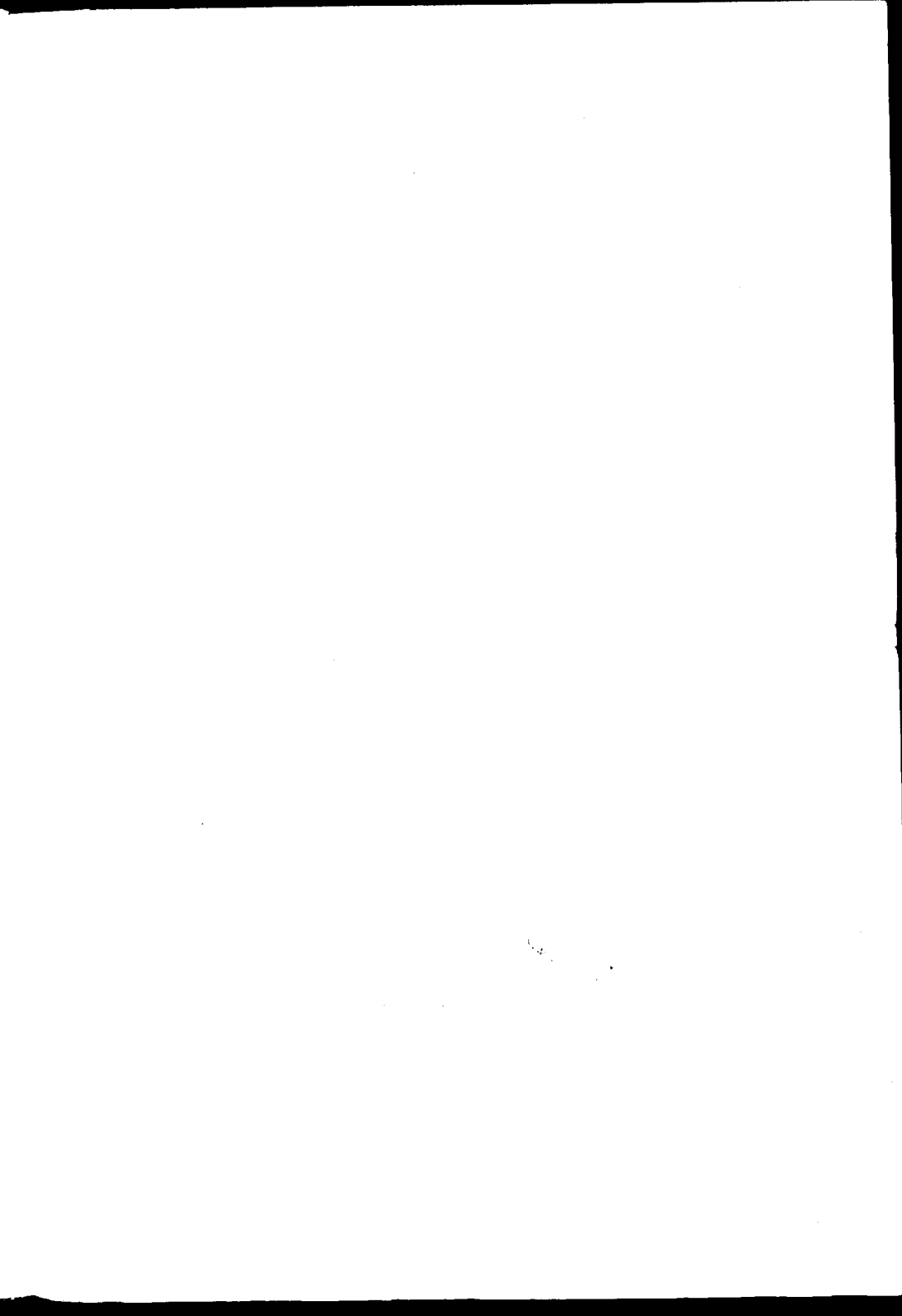
0,2383 Substanz gaben  $0,6096 \text{ CO}_2$  und  $0,1029 \text{ H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8$ :	gefunden:
C. 69.60	69.76 p. Ct.
H. 4.80	4.79 „ „

Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Tetraoxydinaphtylmethan oder von Salzsäure in alkoholischer Lösung entsteht ein blauer, amorpher Körper. Indem man mit Eisessig im geschlossenen Rohre auf höhere Temperatur erhitzt, tritt vollständige Zersetzung ein. Mit weiteren Versuchen, ein Dioxyxanthen zu erhalten, bin ich beschäftigt.

12688





211/14