

Bei dieser Gelegenheit wollen wir noch bemerken, dass in der Chinolinreihe alle bisher beobachteten Thatsachen mit der für die beizenziehenden Farbstoffe aufgestellten Theorie in Einklang gebracht werden konnten.

Auch bei den Oxyazofarbstoffen der Chinolinreihe ist dies der Fall.

Der erwähnten Theorie nach sollten nämlich Azoverbindungen derjenigen Oxychinoline, die kein Hydroxyl in der Orthostellung zum Stickstoff des Pyridinkernes enthalten, Beizen nicht anfärben. Wir haben nun das von Matheus beschriebene Phenylazoparaoxychinolin auf sein Färbevermögen geprüft. Es vermag, wie zu erwarten war, auf gebeizter Baumwolle keine Färbungen zu erzeugen.

Bern, Universitätslaboratorium.

635. St. v. Kostanecki und B. Nessler: Ueber einige Oxyxanthone.

(Eingegangen am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

II. Mittheilung.

Vor Kurzem haben wir mitgetheilt¹⁾, dass die Salicylsäure sich mit Resorcin, Orcin und Phloroglucin zu Oxyxanthonen paaren lässt, wenn man sie mit jedem dieser Phenole in molekularen Mengen mischt und mit Essigsäureanhydrid destillirt. Gleichzeitig haben wir angegeben, dass es uns gelungen ist, aus dem mit Orcin erhaltenen Reactionsproducte ein neues (β -) Oxymethylxanthon zu isoliren, welches sich von dem gleichzeitig entstehenden Isomeren höchst auffallend unterscheidet. Es ist farblos und löst sich leicht mit schwach gelber Farbe in Alkali, während die α -Verbindung gelb gefärbt erscheint und, wie schon Michael gefunden, ein in heissem Wasser sehr schwer lösliches, intensiv gelbes Natriumsalz liefert.

Da wir bisher nur aus der Elementaranalyse das Vorliegen eines isomeren Oxymethylxanthons erschlossen haben, so schien es uns wünschenswerth, durch Darstellung seiner Acetylverbindung diese Auffassung zu controlliren.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1894.

Acetyl- β -Oxymethylxanthon, $C_{13}H_6O_2(CH_3)(O.COCH_3)$.

Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat wird das β -Oxymethylxanthon in eine Acetylverbindung übergeführt, welche aus verdünntem Alkohol in blendend weissen Nadeln krystallisiert. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 127° .

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_6O_2(CH_3)(O.COCH_3)$
C	71.49	71.64 pCt.
H	5.04	4.48 »

Ganz ähnlich, wie das Orcin, verhält sich auch das Resorcin bei der Destillation mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid. Es entsteht, wie bereits in unserer ersten Mittheilung angedeutet, neben dem von Michael entdeckten α -Oxyxanthon noch eine isomere Verbindung, welche wir nun in reinem Zustande isolirt haben.

β -Oxyxanthon, $C_{13}H_7O_2(OH)$.

Das β -Oxyxanthon entsteht nur in sehr geringer Menge, kann aber wegen seiner Leichtlöslichkeit in Alkali dem Destillate entzogen werden. Es krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 242° schmelzen und in Natronlauge mit äusserst schwach gelber Färbung löslich sind. Dass hier in der That ein dem α -Oxyxanthon isomerer Körper vorliegt, ersieht man aus den bei der Analyse gefundenen Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_7O(OH)$
C	73.81	73.58 pCt.
H	4.63	3.77 »

Betreffs des von uns beschriebenen 1,3-Isoeuxanthons haben wir Folgendes nachzutragen:

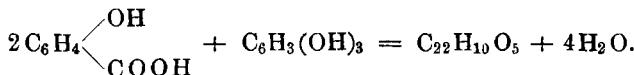
Seine alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid braun. In Ammoniak ist es leicht löslich; Magnesiumsulfat ruft in dieser Lösung einen hellgelben Niederschlag hervor. Mit Natriumamalgam färbt sich das Isoeuxanthon schwach blutroth, nach einigem Stehen wird die Lösung entfärbt und liefert beim Ansäuern einen ziegelrothen Niederschlag. Das Diacetyliso euxanthon wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem essigsaurem Natron erhalten. Es bildet blendend weisse Nadeln, die bei 144° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_6O_2(O.COCH_3)_2$
C	65.45	65.38 pCt.
H	4.27	3.84 »

Oxydixanthon, $C_{20}H_{10}O_5$.

Als Nebenproduct bei der Darstellung des Isoeuxanthons haben wir einen in Alkohol sehr schwer löslichen Körper erhalten, der ein fast unlösliches, intensiv gelbes Natriumsalz liefert. Wir haben schon

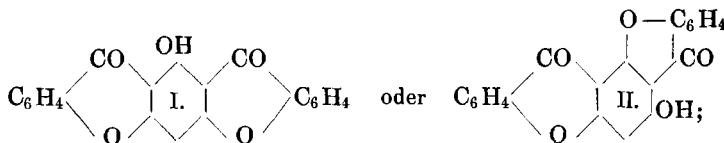
damals die Vermuthung ausgesprochen, dass möglicherweise das Phloroglucin zweimal die Xanthoncondensation gegeben habe, wodurch ein Oxydixanthon entstanden sei:



Die Analyse hat diese Auffassung bestätigt:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_5$
C	72.48	72.72 pCt.
H	3.24	3.06 »

Das Oxydixanthon krystallisiert aus Eisessig in gelben Blättchen vom Schmp. 258°. Seine Eigenschaft, mit Natronlauge ein gelbes, unlösliches Salz zu bilden, steht mit der von uns angenommenen Formel gut im Einklang, indem ähnliche Salze nur bei monohydroxylirten Xanthonderivaten beobachtet worden sind. Für das Oxydixanthon leiten sich theoretisch zwei Formeln ab:



es muss indessen weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, zu entscheiden, welche dieser Formeln die richtige ist.

Nach der üblichen Methode acetylirt, liefert es eine weisse Acetylverbindung, die wir jedoch wegen Mangel an Material nicht näher untersucht haben.

In viel geringerer Menge als das Oxydixanthon tritt beim Phloroglucin noch ein drittes Condensationsproduct auf, das aus Eisessig in gelben Täfelchen krystallisiert, bei 320° nicht schmilzt und sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Fluorescenz löst. In Natronlauge ist es unlöslich und lässt sich nicht acetyliren. Es könnten diesen Eigenschaften nach hier ein Trixanthon vorliegen, wenn man annehmen will, dass das Phloroglucin mit drei Molekülen Salicylsäure dreimal die Xanthoncondensation eingegangen ist.

Zur Synthese des Euxanthons.

Nachdem Bistrzycki und der Eine von uns¹⁾ gezeigt hatten, dass durch Destillation der β -Resorcylsäure mit Essigsäureanhydrid ein Dioxyxanthon erhalten werden kann, lag es nahe, die Synthese des Euxanthons unter Anwendung anderer Oxsalicylsäuren auf diesem

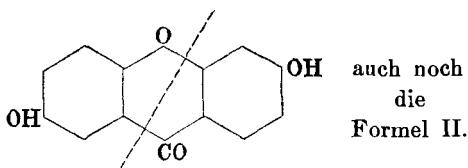
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1987.

Wege zu versuchen. Da hierbei vor Allem die Hydrochinoncarbonsäure in Betracht zu ziehen war, so wurde damals dieser Versuch unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt; indessen gelang es nicht, ein Dioxyxanthon in dem Reactionsproducte aufzufinden, da die erwähnte Säure bei der Destillation in Hydrochinon und Kohlensäure zerfiel. Wegen dieser Unbeständigkeit der Hydrochinoncarbonsäure wurde die Destillation eines Gemisches von Hydrochinoncarbonsäure und β -Resorcylsäure unterlassen. Gräbe war indessen auf Grund seiner sorgfältigen und mit grosser Ausdauer durchgeföhrten Untersuchungen über den Abbau des Euxanthons zu der Vermuthung gelangt, dass sich dieses gerade durch Paarung der beiden oben genannten Säuren erhalten lassen müsse, und es gelang ihm¹⁾ auf diesem Wege in der That, die so lange gesuchte Synthese auszuföhren.

Infolge der von uns neuerdings gemachten Erfahrungen, wonach viele Oxyxanthone auch durch Paarung von Salicylsäuren mit den Phenolen darstellbar sind, erschien es uns fraglich, ob für die Synthese des Euxanthons zwei Oxsalicylsäuren durchaus erforderlich seien. Es konnte vielmehr die Bildung des Euxanthons einerseits durch Condensation einer Resorcincarbonsäure mit Hydrochinon, andererseits durch Paarung der Hydrochinoncarbonsäure mit Resorcin erwartet werden. Der mit β -Resorcylsäure und Hydrochinon ausgeführte Versuch lieferte jedoch kein Euxanthon; dagegen gab das aus Hydrochinoncarbonsäure und Resorcin erhaltene Destillat an Alkali einen Körper ab, der in grossen, gelben Nadeln sublimirte und mittelst der Natriumamalgamreaction als Euxanthon erkannt werden konnte.

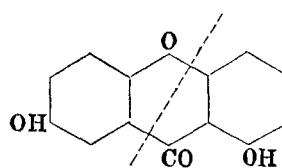
Nach dieser Bildungsweise erscheint für das Euxanthon neben der bereits von Gräbe aufgestellten Formel I.

I.



auch noch
die
Formel II.

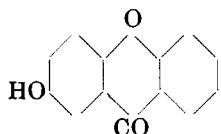
II.



möglich, da die Hydrochinoncarbonsäure an zwei Stellen des Resorcinmoleküls unter Bildung eines Dioxyxanthons eingreifen kann. Welche dieser beiden Formeln in Wirklichkeit dem Euxanthon zukommt, lässt sich mit Sicherheit noch nicht entscheiden. Die Thatsache, dass die

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1405.

β -Resorcylsäure und das Hydrochinon kein Euxanthon liefern, wollen wir nicht als Argument gegen die Formel I. ins Feld führen, da immerhin die Möglichkeit vorhanden ist, dass das Hydrochinon nicht so leicht wie das Resorcin die Xanthoncondensation eingehet. In der That erhielten wir bei der Destillation der Salicylsäure mit Hydrochinon in geringerer Menge als beim Resorcin einen in gelben Nadeln krystallisirenden Körper, der über 320° schmilzt und in Natronlauge mit gelber Farbe löslich ist. Trotzdem die Analyse einen etwas zu hohen Kohlenstoffgehalt ergab (Gefunden C = 74.73, H = 4.31 pCt.; berechnet C = 73.58, H = 3.77 pCt.), glauben wir doch diese Verbindung als 2-Monoxyxanthon



ansprechen zu dürfen.

Bern, Universitätslaboratorium.

636. O. Wallach: Ueber Derivate des Carvol.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.)

(Eingegangen am 14. December.)

Das durch Reduction des Nitrosopinen, $C_{10}H_{15}NO$, entstehende Pinylamin, $C_{10}H_{15}NH_2$, lässt sich durch Ammoniakabspaltung in Cymol überführen, und diese Reaction zeigt, wie nahe Beziehungen zwischen Pinen und Cymol bestehen¹⁾.

Es existiren nun Angaben in der Literatur über eine mit dem Pinylamin isomere Base, das »Carvylamin«, welches von Goldschmidt durch Reduction von Carvoxim mit Natriumamalgam²⁾, von Leuckart und Bach durch Behandeln des Carvol mit Ammoniumformiat³⁾ dargestellt wurde. Die genannten Forscher schreiben dem Carvylamin die Formel $C_{10}H_{15}NH_2$ zu. H. Lampe⁴⁾ hat auf Ver-

¹⁾ Diese Berichte 24, 1549.

²⁾ Diese Berichte 19, 3232; 20, 486.

³⁾ Diese Berichte 20, 113,

⁴⁾ H. Lampe, zur Kenntniss von Carvol und Campher, Inaug.-Dissert. Göttingen 1889.