

sein scheint: das Chloracet-*p*-phenetidid, $C_6H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Wir erhielten es aus *p*-Phenetidinbase (2 Mol.) und Chloracetylchlorid (1 Mol.) in Toluollösung. Flache, abgestumpfte Prismen oder Blätter. Schmp. 145–146°. In der Hitze leicht löslich in Alkohol oder Benzol, ein wenig auch in Wasser. Fast unlöslich in Aether und Ligroin.

0.2096 g Sbst.: 0.1400 g AgCl.

0.1672 g Sbst.: 10 ccm N (17°, 700 mm).

$C_{10}H_{12}O_2NCl$. Ber. Cl 16.63, N 6.56.

Gef. » 16.54, » 6.41.

Die Versuche wurden zumeist im organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt.

470. A. Bistrzycki und D. W. Yssel de Schepper:
Ueber *p*-Oxyphenylphtalide und ihre Ueberführung in Anthracenderivate¹⁾.

(Eingegangen am 28. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

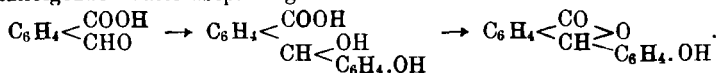
Die *o*-Aldehydosäuren vereinigen sich mit Phenolen unter dem Einfluss von 73-procentiger Schwefelsäure zu Oxyphenylphtaliden, wie Bistrzycki und Oehlert²⁾ gefunden haben. Z. B. entsteht³⁾ so aus Phtalaldehydsäure und Phenol das einfachste Oxyphenylphtalid, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CH \end{smallmatrix} > O \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Es ist bisher nicht nachgewiesen worden, in welche Stellung zum Phenolhydroxyl der Aldehydrest eingreift. Man konnte zwar vermuthen, dass dies in Parastellung geschehen würde. Nachdem

¹⁾ Vergl. D. W. Yssel de Schepper's gleich betitelte Inaug.-Dissert., Freiburg i. d. Schweiz. 1898.

²⁾ Diese Berichte 27, 2632.

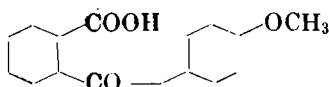
³⁾ Man kann der Meinung sein, wie es bisher der Fall war, dass hierbei die Aldehydosäuren in ihrer desmotropen Form, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CH \end{smallmatrix} > O \cdot OH$, reagiren. Doch lässt sich die Reaction auch als eine solche der normalen Aldehydosäureform betrachten, wenn man eine intermediäre Addition des Phenols und darauffolgende Wasserabspaltung annimmt:



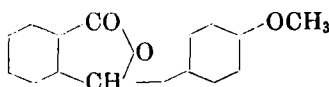
Letztere Auffassung schliesst sich an die jüngst entwickelte Anschauung von Michael (Journ. für prakt. Chem. [2] 57, 334) an. — In ähnlicher Weise lassen sich noch manche andere *o*-Aldehydosäure-Reactionen, welche gewöhnlich auf die desmotrope Form zurückgeführt werden, auch unter Beibehaltung der normalen Form sehr wohl erklären.

aber Bistrzycki und Flatau¹⁾ gezeigt hatten, dass bei der gleichfalls durch 73-procentige Schwefelsäure bewirkten Condensation zwischen Mandelsäure und Phenolen der Carbinolrest der Säure gegenüber dem Phenolhydroxyl vorwiegend in die Orthostellung tritt, war es erforderlich, die Stellung des Hydroxyls in den Oxyphenylphtaliden experimentell sicher zu stellen.

Wir haben dies gethan unter Bezugnahme auf eine Arbeit von Nourrisson²⁾. Durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Anisol erhielt derselbe die Anisolphtaloylsäure, deren Constitutionsformel



sich daraus ergibt, dass die Säure in der Kalischmelze in *p*-Oxybenzoësäure und Benzoësäure zerfällt. Durch Reduction der Anisolphthaloylsäure gelangte Nourrisson zu einem *p*-Methoxyphenylphtalid,



Mit dieser Verbindung wurde nun das Product verglichen, das erhalten wurde durch die

Methylierung des Oxyphenylphtalids.

Eine Lösung von 1.8 g Oxyphenylphtalid und 1.6 g Methyljodid in 10 ccm Methylalkohol wurde unter Zusatz von 0.5 g Kaliumhydroxyd 4 Stunden im Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Darauf wurde der Methylalkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, der gebildete Methyläther in Aether aufgenommen, der Aether verdunstet und der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisirt. So wurden wasserklare Nadelchen vom Schmp. 116–117° erhalten.

$C_{15}H_{12}O_3$. Ber. C 75.00, H 5.00.

Gef. » 74.94, » 5.27.

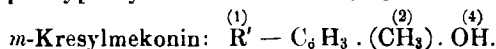
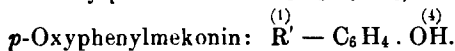
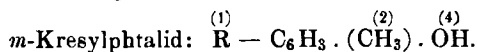
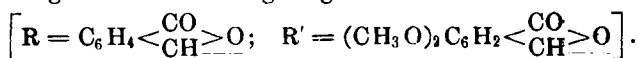
Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung, den Schmelzpunkt und die Löslichkeitsverhältnisse des *para*-Methoxyphenylphtalids von Nourrisson, das wir zum directen Vergleich nach dessen Angaben dargestellt hatten. Ein Gemisch aus gleichen Theilen beider Substanzen zeigt denselben Schmelzpunkt wie jede Componente für sich. Beide Verbindungen sind also identisch.

Hiermit ist nicht nur das in Rede stehende Oxyphenylphtalid als *p*-Oxyverbindung erkannt, sondern auch die Constitution folgender

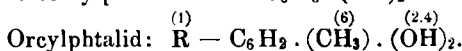
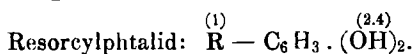
¹⁾ Diese Berichte 28, 989; 30, 124.

²⁾ Diese Berichte 19, 2103 oder Bull. Soc. chim., II. Série, 46, 203.

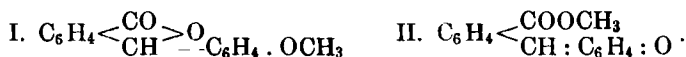
von Bistrzycki und Oehlert (a. a. O.) beschriebener Homologen und Analogen desselben völlig aufgeklärt:



Für folgende zwei Dioxyphenylphtalide ist die angegebene Substituentenstellung zwar höchst wahrscheinlich, doch nicht absolut sicher:

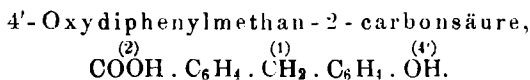


Der vorliegende Methyläther besitzt, wie seine Bildung aus der Anisophtaloylsäure lehrt, zweifellos die Lactonformel I und nicht etwa die chinoid¹⁾ Formel II:



Das *p*-Oxyphenylphtalid reagirt also beim Alkylieren in alkoholisch-alkalischer Lösung in der Lactonform, gerade so wie es unerwarteter Weise auch bei dem ihm analogen *p*-Dioxydiphenylphtalid oder Phenolphtalein²⁾ der Fall ist.

Wir gingen nun zum Studium der Reductionsproducte des *p*-Oxyphenylphtalids über, die uns besonders interessirten wegen der eben erwähnten Analogie zwischen diesem Körper und dem Phenolphtalein. Baeyer's³⁾ klassische Untersuchungen haben die Reductionsproducte des Phenolphtaleins und ihre Ueberführbarkeit in Anthracenderivate kennen gelehrt. Es war durchaus wahrscheinlich, dass es gelingen würde, auch das Oxyphenylphtalid sowie seine Homologen und Analogen nach vorheriger Reduction in wichtige, weil einfache Derivate des Anthracens zu verwandeln.



3 g *p*-Oxyphenylphtalid wurden mit 40 ccm 10-procentiger Natronlauge und Zinkstaub $\frac{1}{2}$ Stunde gelinde gekocht und die Lösung,

¹⁾ Vergl. diese Berichte 27, 2635.

²⁾ Haller und Guyot, Compt. rend. 120, 296, und Herzig und H. Meyer, diese Berichte 28, 3258, und Monatsh. f. Chem. 17, 429. Vergl. auch Bistrzycki und K. Nencki, diese Berichte 29, 131.

³⁾ Ann. d. Chem. 202, 80 und 90.

nach dem Absetzen, noch warm in überschüssige Salzsäure gegossen. Die saure Flüssigkeit wurde nun aufgekocht und heiss filtrirt. Beim Erkalten krystallisirten aus dem Filtrat glänzende Nadelchen (1.8 g), die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 145—146° schmolzen.

$C_{14}H_{12}O_3$. Ber. C 73.68, H 5.35.

Gef. » 73.49, » 5.64.

Der Darstellungsart und der Analyse zu Folge liegt die erwartete Oxydiphenylmethancarbonsäure vor. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Wasser, ferner löslich in Benzol, Eisessig und Aether.

Das Silbersalz, in üblicher Weise erhalten, ist ein in Wasser merklich löslicher, weisser Niederschlag.

$C_{14}H_{11}O_3 Ag$. Ber. Ag 32.27. Gef. Ag 32.59.

Wie das Oxyphenylphtalid mit den Phtaleinen, so ist die obige Säure mit den Phtalinen zu vergleichen, und, ganz wie letztere durch intramolekulare Wasserabspaltung in Anthranolabkömmlinge, die Phtalidine, übergehen¹⁾, lässt sich auch jene Säure in ein Anthranolderivat verwandeln.

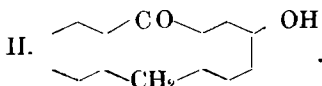
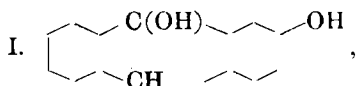
2-Oxy-9-anthranol.

2.5 g Oxydiphenylmethancarbonsäure wurden in 14 ccm reiner, concentrirter Schwefelsäure gelöst, wobei man die Temperatur der Lösung nicht über 30° steigen liess. Die so erhaltene orangegelbe, klare Flüssigkeit wurde in 125 ccm Wasser gegossen; dabei schieden sich gelbe Flocken aus, die, nach dem Abdecantiren der sauren Flüssigkeit, mit kalter, verdünnter Sodalösung digerirt und schliesslich aus Alkohol krystallisirt wurden, wobei die Substanz in schwach gelblichen, prismatischen Nadeln erhalten wurde. Sie schmelzen bei 221°, nachdem sie sich schon von etwa 180° an rosa bis rothbraun gefärbt haben, und sind in der Wärme leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Chloroform. Von kalter, verdünnter Kalilauge werden sie leicht mit gelber Farbe, die schnell in Roth übergeht, gelöst.

$C_{14}H_{10}O_2$. Ber. C 80.00, H 4.79.

Gef. » 79.98, 79.81, » 5.05, 4.96.

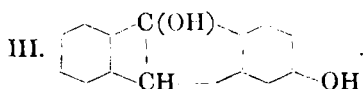
Seiner Entstehungsweise nach muss dem Körper entweder die Formel I oder II zukommen:



Da er ein Diacetylderivat liefert (s. unten), ist die Formel II ausgeschlossen. Die Verbindung ist demnach ein β -Oxyanthranol

¹⁾ Vergl. auch die Darstellung von Anthranol aus σ -Benzylbenzoësäure nach O. Fischer und H. Schmidt, diese Berichte 27, 2789.

(genauer 2-Oxy-9-anthranol). Ein isomeres β -Oxyanthranol haben Liebermann und Simon¹⁾ durch Reduction von β -Oxyanthrachinon dargestellt. Für dieses letztere Oxyanthranol kamen bisher zwei Constitutionsformeln in Frage, nämlich I und



Da, wie eben bewiesen, die Formel I unserem β -Oxyanthranol zuzuschreiben ist, besitzt das Isomere von Liebermann und Simon die andere der beiden theoretisch möglichen Formeln, III.

Aehnlich dem Isomeren ist unser Oxyanthranol an der Luft nicht sehr beständig, sondern wird durch Oxydation allmählich stärker gelb gefärbt.

Diacetylderivat. Durch kurzes Kochen von 2-Oxy-9-anthranol mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhalten. Kleine, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmp. 141—142°. Löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol. Die Substanz war deutlich gelb gefärbt, wahrscheinlich in Folge einer geringen Verunreinigung, die zu entfernen nicht gelang.

$C_{18}H_{14}O_4$. Ber. C 73.47, H 4.77.
Gef. » 73.29, 73.43, » 4.88, 4.92.

Bei der Oxydation der Diacetverbindung mit Chromsäure in Eisessiglösung entsteht β -Acetoxyanthrachinon (Schmp. 158—159°) mit all' den Eigenschaften, die Liebermann²⁾ dafür angegeben hat. Es wurde zu aller Sicherheit analysirt:

$C_{16}H_{10}O_4$. Ber. C 72.18, H 3.76.
Gef. » 71.94, » 3.86,

und mit einem aus β -Oxyanthrachinon dargestellten Präparat direct verglichen.

Die eben geschilderte Reactionsfolge übertrugen wir nun auf ein homologes *p*-Oxyphenylphthalid, das *m*-Kresylphthalid³⁾, wobei keinerlei Aenderungen der schon angegebenen Arbeitsweisen erforderlich wurden. Die Constitution der erhaltenen neuen Verbindungen folgt aus deren Analogie mit den oben beschriebenen Homologen.

4'-Oxy-2'-methyldiphenylmethan-2-carbonsäure,
 $\overset{(2)}{COOH} \cdot \overset{(1)}{C_6H_4} \cdot \overset{(2')}{CH_2} \cdot \overset{(4')}{C_6H_3} \cdot (CH_3) \cdot OH$.

Dargestellt durch Reduction von *m*-Kresylphthalid mit Zinkstaub und Natronlauge. Zu Büscheln vereinte, eigenthümlich gekrümmte,

¹⁾ Diese Berichte 14, 1264 und Ann. d. Chem. 212, 28.

²⁾ Diese Berichte 5, 873.

³⁾ Diese Berichte 27, 2637.

flache, farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol. Löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform und Benzol, auch in siedendem Wasser. Schmp. 168—169°.

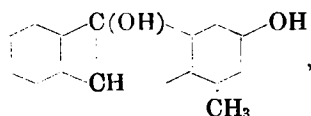
$C_{15}H_{14}O_3$. Ber. C 74.38, H 5.79.

Gef. » 74.34, » 5.97.

Das Baryumsalz wurde gewonnen durch Lösen der Säure in heissem Barytwasser, Ausfällen des Barytüberschusses durch Kohlendioxyd und Eindampfen des Filtrates bis zur Krystallisation. Farblose, in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle.

$C_{30}H_{26}O_6Ba$. Ber. Ba 22.13. Gef. Ba 22.22.

2-Oxy-4-methyl-9-anthranol,



entsteht aus der vorstehend beschriebenen Säure durch Zerreiben mit destillirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in der beim 2-Oxy-9-anthranol gegebenen Art. Krystallisirt aus Alkohol, in welchem es nicht ganz leicht löslich ist, in kleinen, fast farblosen Nadeln vom Schmp. 224°, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen. Die Ausbeute an umkrystallisirter Substanz erreicht nur etwa ein Drittel des Gewichtes der angewendeten Säure.

$C_{15}H_{12}O_2$. Ber. C 80.36, H 5.36.

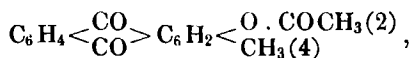
Gef. » 80.11, » 5.23.

Diacetylderivat. Krystallisirt aus Benzol in zu sternförmigen Aggregaten vereinigten, mikroskopischen Blättchen oder Prismen. Es ist in Alkohol schwerer löslich, als die entsprechende, nicht methyilirte Verbindung. Schmp. 172—173°.

$C_{19}H_{16}O_4$. Ber. C 74.03, H 5.19.

Gef. » 74.02, » 5.37.

2-Acetoxy-4-methylanthrachinon,



wird durch mehrmaliges Aufkochen einer Lösung des obigen Diacetylproductes (1 g) in Eisessig mit Chromsäureanhydrid (0.6 g) erhalten. Gelbe Nadeln aus Alkohol; Schmp. 134—135°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Benzol.

$C_{17}H_{12}O_4$. Ber. C 72.85, H 4.29.

Gef. » 72.91, » 4.63.

2-Oxy-4-methylanthrachinon, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} C_6H_2 \begin{matrix} \text{OH}(2) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3(4) \end{matrix}$.

Das eben beschriebene Acetylderivat lässt sich durch Kochen mit alkoholischem Kali leicht verseifen. Aus der mit Wasser verdünnten, orangerothern, alkalischen Lösung fallen auf Zusatz von Salzsäure gelbe

Flocken aus, welche aus Alkohol in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisiren. Sie schmelzen bei 299—300° und fangen schon bei etwa 200° zu sublimiren an. Ihre Lösung in destillirter Schwefelsäure ist orangefarben mit bräunlichem Ton. Frisch gefällt, löst sich dieses Oxymethylanthrachinon in verdünnter, kalter Sodalösung ein wenig, dagegen klar in Ammoniak, im letzteren Falle mit Orangefarbe.

$C_{15}H_{10}O_3$. Ber. C 75.62, H 4.21.

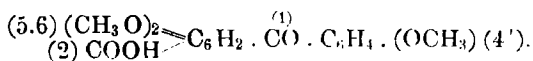
Gef. » 75.37, » 4.54.

Ein höher hydroxylirtes, resp. methoxylirtes Anthrachinon liess sich voraussichtlich in analoger Weise darstellen, ausgehend von dem bereits erwähnten *p*-Oxyphenylmekonin. $(CH_3O)_2C_6H_2 < \begin{smallmatrix} CO \\ CH \end{smallmatrix} > O \cdot C_6H_4.OH$.

Es wurde daher versucht, dasselbe mit Zinkstaub und Natronlauge oder Ammoniak zunächst zur entsprechenden (phtalinartigen) Carbonsäure zu reduciren; doch gelang es nicht, ein festes, krystallisirtes Reactionsproduct zu fassen. Daher wurde ein anderer Weg eingeschlagen, um zu dem gewünschten Anthrachinonabkömmling zu gelangen:

Aehnlich wie Łagodziński¹⁾ Benzol mit Hemipinsäureanhydrid unter Vermittelung von Aluminiumchlorid condensirt hatte, wurde versucht, Anisol mit diesem Anhydrid zu condensiren. Um die Reaction zu mildern und dadurch eine Entmethylierung des Anisols (und des Anhydrids) durch das Aluminiumchlorid²⁾ zu verhindern, wurde ein Verdünnungsmittel hinzugesetzt. Als solches bewährte sich merkwürdigerweise das Benzol sehr gut. Die Einwirkung des Anhydrids auf Anisol verläuft offenbar viel leichter als auf Benzol, so dass ausschliesslich das Anisol in Reaction tritt.

4'.5.6-Trimethoxybenzoylbenzoësäure-2,



Eine Lösung von 2 g Hemipinsäureanhydrid³⁾ in Benzol wird mit 3 g Anisol und 7 g käuflichem, frischem Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade 2 Stunden gelinde erhitzt, wobei die Lösung sich allmählich roth färbt. Zu der abgekühlten Flüssigkeit wird Salzsäure hinzugesetzt, um die entstandene organische Aluminiumverbindung zu zerlegen. Lässt man nun das Benzol verdunsten, so hinterbleibt eine feste Masse, welche, aus Methylalkohol umkrystallisirt, zu Drusen vereinigte, anscheinend rhombische Blättchen (etwa 1 g) liefert. Sie

¹⁾ Diese Berichte 28, 1427.

²⁾ Hartmann und Gattermann, diese Berichte 25, 3531.

³⁾ Die Hemipinsäure wurde nach dem empfehlenswerthen Verfahren von Łagodziński (a. a. O.) dargestellt.

sind leicht löslich in heissem Eisessig, schwer in Benzol. Verdünnte Sodalösung löst sie schon in der Kälte. Schmp. 215—216°.

$C_{17}H_{16}O_6$. Ber. C 64.54, H 5.06.

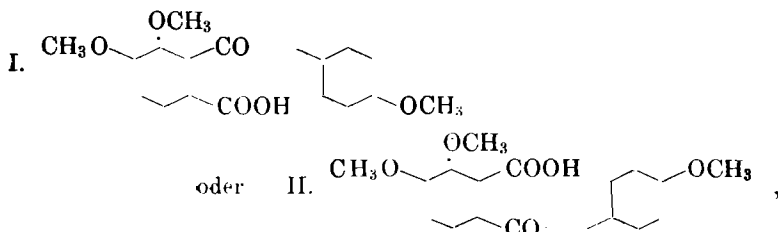
Gef. » 64.44, » 5.20.

Dem Verhalten und der Analyse nach ist die Substanz die erwartete Trimethoxybenzoylbenzoësäure.

Silbersalz. Weissler Niederschlag, etwas löslich in Wasser.

$C_{17}H_{15}O_6Ag$. Ber. Ag 25.53. Gef. Ag 25.76.

Ihrer Entstehungsweise nach kommen für die obige Säure zwei Constitutionsformeln in Frage:



wenn man die sehr wahrscheinliche (im Folgenden bestätigte) Annahme macht, dass die Ketongruppe in die Parastellung zur Methoxygruppe getreten ist.

Die Entscheidung zwischen beiden Formeln durfte man dadurch herbeizuführen hoffen, dass man die Säure durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure zunächst in ein Trimethoxyanthrachinon überführte¹⁾ und dieses dann entmethyilirte, wobei entweder Flavo- oder Anthra-Purpurin zu erwarten war, je nachdem die Formel I oder II für die Säure zutraf. Der Versuch ergab jedoch, dass bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Ketonsäure kein Trimethoxyanthrachinon, sondern anscheinend (für den obigen Zweck unbrauchbare) Sulfosäuren²⁾ gebildet wurden. Um den gewünschten Constitutionsnachweis für die Säure auf einem anderen Wege zu liefern, wurde sie vorsichtig reducirt.

p-Methoxyphenylpseudomekonin.

Die Trimethoxybenzoylbenzoësäure wurde in überschüssiger 10-procentiger Natronlauge gelöst und die Lösung nach Hinzufügen von Zinkstaub $\frac{1}{2}$ Stunde ganz gelinde erhitzt. Darauf wurde die vom Zinkstaub abdecantirte Flüssigkeit in verdünnte Salzsäure gegossen, wobei sich weisse Flocken ausschieden, die beim Umkrystallisiren als farblose Nadeln erhalten wurden. Schmp. 111—113°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. In Sodalösung löst sich

¹⁾ Vergl. W. H. Perkin jun., Journ. of the Chem. Soc. 59, 1012.

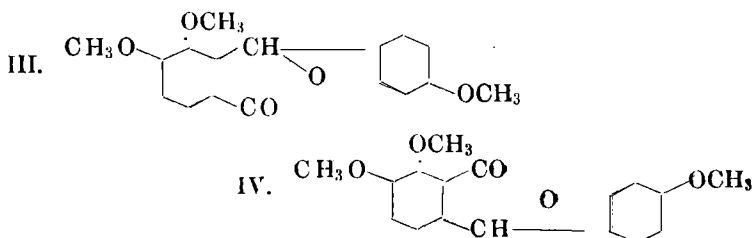
²⁾ Vergl. C. Liebermann, diese Berichte 7, 805.

die Verbindung nicht, und selbst von verdünnten Alkalilaugen wird sie erst nach kurzem Erwärmen aufgenommen. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass hier — ganz wie bei der Reduction der zu Anfang erwähnten Anisophtaloylsäure — ein phtalidartiger Körper entstanden ist, was durch die Analyse bestätigt wird.

$C_{17}H_{16}O_5$. Ber. C 67.60, H 5.33.

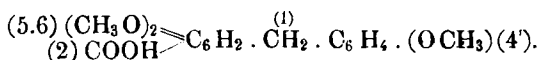
Gef. » 67.44, » 5.59.

Je nachdem der Trimethoxybenzoylbenzoësäure die Formel I oder II zukommt, ist der vorliegenden Verbindung die Formel III bzw. IV zuzuschreiben:



Nach III wäre sie ein Derivat des Pseudomekonins¹⁾, nach IV müsste sie identisch sein mit dem Methyläther des bereits bekannten *p*-Oxyphenylmekonins²⁾. Um diese eventuelle Identität feststellen zu können, wurde das *p*-Oxyphenylmekonin in der üblichen Weise zu methyliren versucht, leider aber ohne Erfolg, da stets nur undefinirbare Oele erhalten wurden. Es wird später auf andere Art bewiesen werden, dass die Formel III (für die Ketosäure also I) zutrifft.

4'.5.6-Trimethoxydiphenylmethan-2-carbonsäure,



Die Trimethoxybenzoylbenzoësäure lässt sich bei Anwendung eines energischeren Reduktionsmittels leicht weiter, als bis zu dem obigen phtalidartigen Körper reduciren: Eine Lösung von 2.8 g der Säure in Eisessig wurde mit Zinkstaub versetzt und unter allmählichem Zugeben von rauchender Salzsäure ($d = 1.19$) 4 Stunden gelinde erwärmt. Die noch heisse Lösung wurde nun vom Zinkstaub abfiltrirt (der mit 50-procentiger Essigsäure nochmals ausgekocht wurde) und das Filtrat mit Wasser verdünnt, wobei sich kleine, weisse Nadeln (1.2 g) abschieden, die aus Methylalkohol umkrystallisirt wurden. Schmp. 122—124°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, weniger leicht in Benzol und Chloroform. Die Verbindung ist eine ausgesprochene Säure, offenbar entstanden durch Reduction

¹⁾ O. Salomon, diese Berichte 20, 884.

²⁾ Bistrzycki und Oehlert, diese Berichte 27, 2639.

der Keton- zur Methen-Gruppe; sie ist demnach als **Trimethoxydiphenylmethancarbonsäure** zu bezeichnen.

$C_{17}H_{18}O_5$. Ber. C 67.56, H 5.96.

Gef. » 67.38, » 6.02.

Die gleiche Säure kann auch durch weitere Reduction des **vorhin** beschriebenen Phthalidderivates erhalten werden.

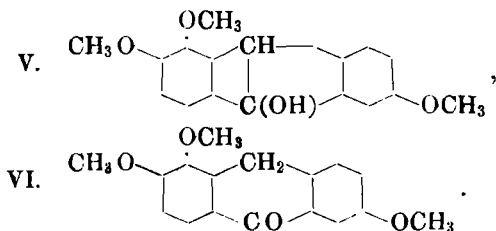
1.2.6-Trimethoxy-9-dihydroanthron.

Die Trimethoxydiphenylmethancarbonsäure (1 g) liess sich (im Gegensatz zur entsprechenden Ketonsäure), durch intramolekulare Wasserabspaltung mittels concentrirter Schwefelsäure auf dieselbe Weise in ein Anthracenderivat überführen, wie die früher genannte 4'-Oxydiphenylmethan-2-carbonsäure. Das Rohproduct (0.7 g) krystallisirte aus Benzol in farblosen Nadelchen vom Schmp. 169—170°. Sie sind in der Hitze in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht, in Benzol leicht löslich. Ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb.

$C_{17}H_{16}O_4$. Ber. C 71.80, H 5.63.

Gef. » 72.05, » 5.81.

Da der Körper selbst in siedender Kalilauge nur spurenweise löslich ist und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unverändert bleibt, kann in ihm nicht das erwartete Anthracenderivat (Formel V) vorliegen. Dieses Verhalten beweist vielmehr, dass hier ein Isomeres des Letzteren, ein Trimethoxydihydroanthron (VI), entstanden ist.



Die Bildung von Dihydroanthronabkömmlingen an Stelle von Anthranolderivaten ist bereits mehrfach beobachtet worden¹⁾.

Flavopurpurintrimethyläther,

(1.2) $(CH_3O)_2C_6H_2 \cdot (CO)_2 \cdot C_6H_3(OCH_3)$ (6).

Ganz in der gleichen Art wie die früher beschriebenen Acetoxyanthranole lässt sich auch das Trimethoxydihydroanthron durch Chromsäure in Eisessig glatt oxydiren. Hierbei entsteht, wie vorauszusehen war, ein Trimethoxyanthrachinon, das aus Eisessig umkrystallisirt wurde.

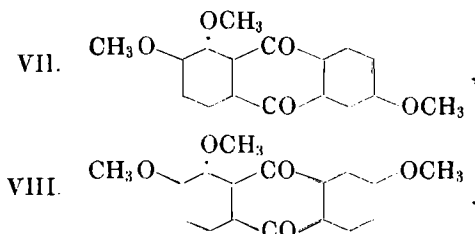
$C_{17}H_{14}O_5$. Ber. C 68.45, H 4.69.

Gef. » 68.32, » 4.81.

¹⁾ z. B. von Römer und Schwarzer, diese Berichte 15, 1040.

Kleine, gelbe Nadeln; in der Hitze schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig und noch mehr in Benzol. Schmp. 225°.

An dieser Verbindung konnte endlich bewiesen werden, dass die für die vorhergehenden vier Körper (in den Ueberschriften) angenommenen Constitutionsformeln zutreffend sind, mit anderen Worten, dass die Stammsubstanz der ganzen Reihe, die Trimethoxybenzoylbenzoësäure, die Formel I (siehe S. 2797) besitzt. Ist dies nämlich der Fall, so muss, wie man sieht, das vorliegende Trimethoxyderivat der bisher unbekannte Trimethyläther des Flavopurpurins (VII) sein, während, wenn die Ketosäure nach dem Schema II constituiert wäre, aus ihr schliesslich der gleichfalls noch nicht beschriebene Anthrapurpurintrimethyläther (VIII) entstanden sein müsste.



Die Entscheidung zwischen diesen beiden Constitutionsmöglichkeiten wurde durch die Entmethylierung des Trimethyläthers herbeigeführt: diese lieferte Flavopurpurin.

Zur Abspaltung der Methylgruppen wurde die Methode von Hartmann und Gattermann¹⁾ gewählt, da die sonst übliche, das Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, wegen der reducirenden Wirkung der Letzteren hier nicht rathsam erschien.

0.8 g des Trimethyläthers wurden, mit 2.5 g gepulvertem Aluminiumchlorid gemischt, sehr allmählich auf 210° erhitzt und 20 Minuten auf dieser Temperatur erhalten. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf mit verdünnter Salzsäure digerirt, der nicht in Lösung gegangene Rückstand mit 25-procentiger Salzsäure einige Zeit gekocht, um den gebildeten Aluminiumlack des Flavopurpurins mit Sicherheit zu zerlegen, abfiltrirt, getrocknet und sublimirt. So wurde in leider sehr mangelhafter Ausbeute ein orangegelbes Sublimat erhalten, das sich unter dem Mikroskop als aus goldgelben Nadelchen bestehend erwies. Sie lösten sich in Sodalösung, in Ammoniakwasser, in roher, nitroshaltiger, wie auch in reiner destillirter Schwefelsäure und in Alkali mit den Farben, die Schunck und Römer²⁾ für ihr Flavopurpurin angegeben haben.

Der sichere Nachweis, dass hier thatsächlich Flavopurpurin vorliegt, wurde auf spektroskopischem Wege erbracht, da zur Identi-

¹⁾ Diese Berichte 25, 3531.

²⁾ Diese Berichte 9, 680 und 10, 1823.

ficirung auf chemischem Wege nicht genügend Substanz zur Verfügung stand. Krüss¹⁾ hat die Wellenlänge der Absorptionsstreifen gemessen, welche das Flavopurpurin in alkalischer²⁾ wie auch in schwefelsaurer³⁾ Lösung zeigt. Wir haben diese Messungen mit dem von uns erhaltenen Präparate (aus dem Trimethyläther) wiederholt und dabei eine befriedigende Uebereinstimmung⁴⁾ mit den Angaben von Krüss erzielt, sodass die Identität des Körpers mit Flavopurpurin ausser Frage gestellt ist.

Anhangsweise mögen hier einige Angaben Platz finden über zwei bei Gelegenheit der vorstehend beschriebenen Untersuchungen dargestellte Derivate des *p*-Oxyphenylphtalids.

Dinitro-*p*-oxyphenylphtalid, $C_6H_4 \underset{(1)}{\overset{CO}{\underset{CH}{>}}} O C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH^{(4)}$.

Wird *p*-Oxyphenylphtalid, gelöst in möglichst wenig Eisessig, mit der bimolekularen Menge Salpetersäure (spec. Gew. 1.50) versetzt, so fällt nach einigem Stehen eine Dinitroverbindung in gelben, mikroskopischen Prismen aus, die in der Hitze in Alkohol, Eisessig und Chloroform ziemlich schwer, in Benzol noch erheblich weniger löslich sind. Schmp. 187°.

$C_{14}H_8N_2O_7$. Ber. C 53.16, H 2.85, N 8.89.

Gef. » 52.79, » 2.98, » 9.18.

Höchst wahrscheinlich sind die beiden Nitrogruppen in die Orthostellungen zum Hydroxyl getreten.

Amino-*p*-oxyphenylphtalid, $C_6H_4 \underset{(1)}{\overset{CO}{\underset{CH}{>}}} O C_6H_3(NH_2) \cdot OH^{(4)}$,

entsteht durch Reduction des Nitro-*p*-oxyphenylphtalids⁵⁾ mit Zinn und Salzsäure. Gelbliche Prismen oder körnige, gut ausgebildete Kryställchen (aus Alkohol); ziemlich leicht löslich in heissem Benzol oder Alkohol. Schmp. 229—230°.

$C_{14}H_{11}NO_3$. Ber. C 69.70, H 5.01, N 5.81.

Gef. » 69.52, » 4.96, » 6.04.

Wahrscheinlich stehen die Amino- und die Hydroxyl-Gruppe in Orthostellung zu einander.

Schliesslich haben wir die Phtalaldehydsäure, welche bisher nur mit den Phenolen der Benzolreihe condensirt worden war, auch mit den Naphtolen zur Reaction gebracht.

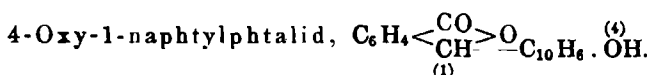
¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 559.

²⁾ Schunck und Römer, a. a. O.

³⁾ Liebermann und von Kostanecki, diese Berichte 19, 2331.

⁴⁾ Näheres in der schon citirten Dissertation von D. W. Yssel de Schapper.

⁵⁾ Bistrzycki und Oehlert, diese Berichte 27, 2634.



In 6 g 73-procentiger Schwefelsäure wurde in kleinen Antheilen ein inniges Gemisch von 1 g Phtalaldehydsäure und 1.6 g α -Naphtol eingetragen. Die Reaction geht am besten bei 0° vor sich. Nach 12-stündigem Stehen an einem kühlen Ort wurde das fest gewordene Reaktionsgemisch mit Wasser zerrieben, gut ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 1.2 g Rohproduct. Farblose, zu dichten Büscheln vereinte, mikroskopische Nadelchen. Schmp. 222—223°. Leicht löslich in heissem Alkohol, viel weniger in Eisessig und Benzol; auch in verdünnter Kalilauge, sowie in heisser Sodalösung löslich. Ausserordentlich schwer verbrennlich.

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 78.26, H 4.35.

Gef. » 77.63, 77.97, » 4.24, 4.61.

Die Constitution der Verbindung ergibt sich aus ihrer Analogie mit dem *p*-Oxyphenylphtalid.

2-Oxynaphtylphtalid.

Darstellung wie die des Isomeren unter Verwendung von β -Naphtol. Das Rohproduct wurde zur Entfernung des überschüssigen β -Naphtols mit Benzol ausgekocht und erst dann aus Alkohol umkrystallisirt. Körnige, anscheinend rhomboëdrische Kryställchen; in der Hitze ziemlich leicht löslich in Alkohol, wenig in Eisessig und Benzol. Wird, im Gegensatz zum Isomeren, beim kurzen Aufkochen mit Sodalösung fast garnicht gelöst. Schmp. 234—235°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 78.26, H 4.35.

Gef. » 77.96, » 4.79.

Vermuthlich steht der Phtalaldehydsäurerest dem Naphtolhydroxyl (2) gegenüber in der Stellung 1. Doch ist die Stellung 2:3 nicht ganz ausgeschlossen.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Freiburg i. d. Schweiz, I. chemisches Laboratorium der Universität.