

409. C. Liebermann und S. Lindenbaum: Ueber die Condensation des Oxyhydrochinons mit Aldehyden.

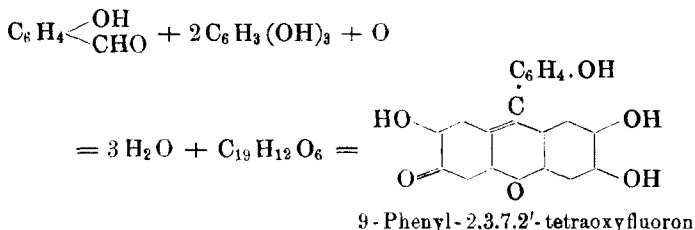
[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. Juni 1904.)

In der vorigen Abhandlung¹⁾ konnten wir noch keine ganz sicher wirkende Vorschrift für die Darstellung des Methyltrioxyfluorons geben. Wir haben jetzt einen solchen Ansatz gefunden, der über das gut krystallisirte Sulfat dieses Farbstoffs führt. Die analoge Vorschrift hat sich dann auch für die Oxyfluorone anderer Aldehyde durchaus bewährt. Die Salzbildung dieser Farbstoffe mit Säuren (Schwefelsäure oder Salzsäure) ist in dieser Gruppe geradezu charakteristisch²⁾ und die Sulfatausscheidung das beste Mittel zur Reindarstellung der Farbstoffe. Die vom Protocatechualdehyd, dem Paraoxybenzaldehyd und dem Salicylaldehyd mit Oxyhydrochinon sich ableitenden Penta- und Tetra-Oxyphenylfluorone haben wir dargestellt, um so gleich eine ganze Serie von Trioxy- bis Pentaoxy-Fluoronen für den färberischen Vergleich zur Verfügung zu haben.

Diesbezüglich hat sich übrigens herausgestellt, dass, nachdem in den Trioxyfluoronen das Färben der gewöhnlichen oxydischen Beizen einmal erreicht ist, die im Benzaldehydest weiter hinzukommenden Hydroxyle hier von recht geringem Einfluss auf den Farbenton und die Art des Färbens sind. Die sämtlichen, im Folgenden beschriebenen Farbstoffe sind demnach hervorragend schöne Beizfarbstoffe, die alle die gleiche Farbenscala, die höher hydroxylierten anscheinend nur etwas lebhafter und leich ter. färb en.

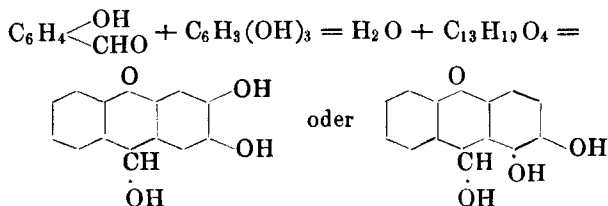
Für den vom Salicylaldehyd derivirenden Farbstoff lag noch ein besonderes Interesse im Vergleich mit denen des *p*- und *m*-Oxybenzaldehyds vor. Für den Salicylaldehyd musste es nämlich fraglich erscheinen, ob er dem üblichen Bildungsvorgang der übrigen Aldehyde folgen und ein Phenyltetraoxyfluoron nach dem Schema (I):



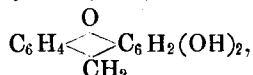
¹⁾ Diese Berichte 37, 1177 [1904].

²⁾ Auch Weidel und Wenzel (Monatshefte 21, 62 [1900]) erhielten krystallisirte salzsaure Salze vom Methyl-8-oxyfluoron und vom 5,7-Dimethyl-8-oxyfluoron.

bilden würde, oder ob das orthoständige Hydroxyl des Salicylaldehyds sich am Ringschluss betheiligen und nach der Gleichung (II):



ein Dioxyxanthidrol (2.3 oder 1.2) erzeugen würde. Der Versuch hat denn auch ergeben, dass die Reaction nach beiden Richtungen verläuft, unter den Bedingungen unseres Versuchs überwiegend nach der des Fluorons (I). Aus der Mutterlauge des Letzteren liess sich aber in geringer Menge eine farblose Verbindung isoliren, die zwar nicht das erwartete Dioxyxanthidrol, aber ein Dioxyxanthin:



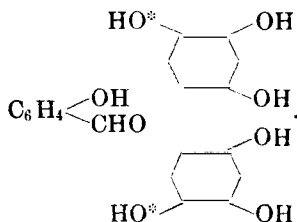
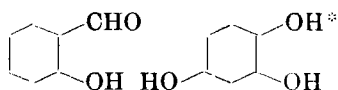
(2.3 oder 1.2) ist, das sich aus dem erwarteten Dioxyxanthidrol durch Reduction bildet. Diese Reduction ist offenbar darauf zurückzuführen, dass der gleichzeitig entstehende Farbstoff einen Theil des zu seiner Bildung (Gleichung I) nöthigen Sauerstoffs dem Xanthidrol entzieht.

So entstehen beim Salicylaldehyd Fluoron- und Xanthin-Verbindung nebeneinander. Oxyxanthine sind bisher noch nicht bekannt. Das aus unserem Dioxyxanthin durch Oxydation der Acetylverbindung leicht erhältliche Dioxyxanthon ist mit keinem der bis jetzt bekannten sechs Dioxyxanthone (1.3 — 1.6 — 1.7 — 3.6 — 3.4- und β -Isoeuxanthon) identisch, sondern ein Stellungsisomeres und von ihnen durch seinen Schmelzpunkt wie den seiner Acetylverbindung deutlich verschieden. Mit Bezug auf die sehr schwache Färbung einiger Dioxyxanthone ist anzuführen, dass unser neues Dioxyxanthon, durch Säure aus seiner Alkalilösung gefällt, farblos erscheint, dagegen aus Alkohol umkrySTALLISIRT derbe, gelb gefärbte Nadeln bildet.

Wegen dieser besonderen Reactionsweise des Salicylaldehyds gegen Oxyhydrochinon erschien es erwünscht, auch seine Wirkungsweise gegen Resorcin zu untersuchen. Da nämlich alle, bei den obigen Reactionen zur Wirkung kommenden Stücke beim Resorcin noch in gleicher Weise vorhanden sind wie beim Oxyhydrochinon, und nur das an der Reaction anscheinend unbetheilte Hydroxyl des Oxyhydrochinons dem Resorcin fehlt, sollte man a priori einen Verlauf der Reaction nach denselben beiden Richtungen erwarten, die dann zu einem Phenylidioxyfluoron und einem Monooxyxanthidrol bezw. Monooxyxanthin führen sollten.

Das Resorcin reagirt nun unter unseren Reactionsbedingungen allerdings sehr leicht mit Salicylaldehyd, wobei man einen krystallinischen, farblosen Körper erhält. Aber das Reactionsproduct gehört einer durchaus anderen Verbindungsgruppe an. Das erwartete Fluoron kann es schon seiner Farblosigkeit und der mangelnden Fluorescenz seiner Lösungen wegen nicht sein. Ebenso wenig ist es seiner Zusammensetzung nach das gesuchte Oxyxanthen oder Oxyxanthidrol. Die Substanz gleicht vielmehr in ihrer fast absoluten Unlöslichkeit in indifferenten Lösungsmitteln durchaus den Verbindungen, welche bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Resorcin, Pyrogallol und Phloroglucin¹⁾ entstehen. Uebrigens besteht sie aus zwei Verbindungen, welche es uns gelungen ist, durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Acetylverbindungen zu trennen, und welche nach der Analyse der Letzteren die gleiche einfachste Zusammensetzung $C_{13}H_7O_4(OH)_3$ besitzen und demnach aus Salicylaldehyd und Resorcin im Verhältniss von 1:1 entstanden sind. Es ist uns vorläufig noch nicht möglich, über die Constitution dieser Verbindungen Aufschluss zu geben.

Die Ursache, welche den Eintritt der erwähnten Reactionen beim Resorcin, im Gegensatz zum Oxyhydrochinon, verhindert, kann nur darin liegen, dass sich im Oxyhydrochinon in *p*-Stellung zu beiden reagirenden Molekülstellen Hydroxylgruppen befinden, und dass diese die Reactionsfähigkeit vergrössern; beim Resorcin aber fehlt, wie die folgenden Formeln zeigen, das eine *p*-ständige, mit einem Stern bezeichnete Hydroxyl:



In ähnlicher Weise wirken bei den Fluoronbildungen aus Salicylaldehyd bezw. Benzaldehyd und Methylphloroglucin von Weidel und Wenzel²⁾ und Schreier und Wenzel³⁾ die *p*-ständigen Methylgruppen fördernd auf die Reaction ein, sodass sich ein Fluoron vom Dimethylphloroglucin leicht, vom Monomethylphloroglucin schwer, vom Phloroglucin aber nicht bildet.

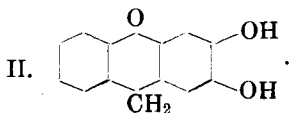
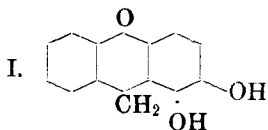
Aus diesem Grunde ist für das Dioxyxanthen von den beiden als möglich erscheinenden Hydroxylstellungen 1.2 und 2.3 die erstere

¹⁾ Diese Berichte 37, 1178 [1904].

²⁾ Wiener Monatshefte 21, 62 [1900].

³⁾ ibid. 25, 311 [1904].

Formel (I) unwahrscheinlich und die letztere (II) die bei Weitem wahrscheinlichere:

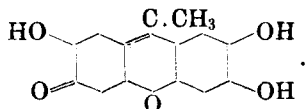


Diese soll daher im Folgenden überall benutzt werden.

Experimenteller Theil.

Acetaldehyd und Oxyhydrochinon.

9-Methyl-2.3.7-trioxyfluoron,



4 g Oxyhydrochinon und 2 ccm Paraldehyd werden in 40 ccm 90-procentigem Alkohol gelöst und 40 ccm 15-procentige Schwefelsäure zugefügt. Aus der sich dunkelroth färbenden Lösung setzt sich im Verlauf mehrerer Tage ca. 1 g des Fluoronsulfates in orangerrothen Nadelchen ab. Durch Lösen desselben in heissem Alkohol, dem am besten einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugefügt werden, und Fällen mit heissem Wasser erhält man den Farbstoff in dunkelrothen, metallglänzenden Nadelchen.

0.1585 g Sbst.: 0.3792 g CO₂, 0.0555 g H₂O. — 0.1806 g Sbst.: 0.4266 g CO₂, 0.0707 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₅. Ber. C 65.10, H 3.91.
Gef. » 64.85, 64.43, » 3.89, 4.38.

Die Eigenschaften des Farbstoffs sind bereits in der früheren Abhandlung angegeben. Seine Acetylverbindung, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt, bildet, aus Eisessig umkrystallisirt, hellgelbe Nadeln, die bei 225–228° schmelzen.

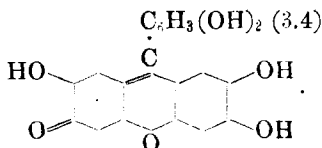
0.1703 g Sbst.: 0.3867 g CO₂, 0.0690 g H₂O.

C₁₄H₇O₅(C₂H₃O)₃. Ber. C 62.48, H 4.20.
Gef. » 61.94, » 4.54.

Entgegen der ungemein starken Fluorescenz, welche die Lösungen des Farbstoffs zeigen, besitzt die Acetylverbindung auch in der alkoholischen Lösung keine Fluorescenz, während die Acetylverbindungen der übrigen Fluorone in Alkohol schwach fluoresciren.

Protocatechualdehyd und Oxyhydrochinon.

9-Phenyl-2.3.7.3'.4'-pentaoxyfluoron,



Aus der Mischung von 10 g Oxyhydrochinon (2 Mol.), 5 g Protocatechualdehyd (1 Mol.), 100 ccm Wasser, 100 ccm Alkohol und 20 g concentrirter Schwefelsäure scheidet sich bei ruhigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur unter Tiefbraunfärbung der Lösung nach 2—3 Tagen ein orangerother bis cantharidenfarbiger Niederschlag kleiner, glänzender Blättchen ab, dessen Menge noch während mehrerer Tage beträchtlich zunimmt. Später wird die Abscheidung geringer, ist aber erst nach mehreren Wochen beendet. Die Gesamtausbeute betrug nach fünfwöchentlichem Stehen 10 g Fluoronsulfat = ca. 70 pCt. der theoretischen. Die in der Mutterlauge verbleibenden, schwer rein erhältlichen Substanzen sind bisher nicht näher untersucht worden.

Die krystallisirte Substanz ist das

Sulfat des Phenylpentaoxyfluorons, $(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_7)_2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Die Substanz lässt sich ohne theilweise Zersetzung nicht umkrystallisiren. Da sie aber in kaltem Alkohol schwer löslich und ohne Zersetzung damit auswaschbar ist, wobei alle Mutterlauge entfernt wird, so kann man sie, von filtrirten Lösungen ausgehend, sehr leicht analysenrein erhalten.

0.1655 g vacuumtrockner Subst.: 0.3344 g CO_2 , 0.0577 g H_2O . — 0.2838 g vacuumtrockner Subst. verloren bei 105° 0.0060 g H_2O .

Durch Kochen mit Wasser wird die Verbindung quantitativ in den schwefelsäurefreien Farbstoff und Schwefelsäure zerlegt. Der Farbstoff wurde auf gewogenem Filter abfiltrirt und nach dem Trocknen bei 105° gewogen; im Filtrat wurde die Schwefelsäure bestimmt. Ganz unlöslich ist der Farbstoff nicht, wodurch man an diesem einen kleinen Verlust erleidet.

0.2773 g bei 105° getrockneter Subst.: 0.0807 g BaSO_4 , 0.2363 g $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_7$.

$(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_7)_2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 55.60, H 3.44, H_2O 2.20.

Gef. » 55.12, » 3.90, » 2.11.

$(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_7)_2\text{H}_2\text{SO}_4$. Ber. H_2SO_4 12.22, $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_7$ 87.78.

Gef. » 12.24, » 85.21.

Der Farbstoff, der zur Analyse am besten aus der alkoholischen Lösung des Sulfats durch Fällern mit heissem Wasser dargestellt und

dabei in kleinen, orangerothern, metallisch glänzenden Nadelchen erhalten wird, ergab:

0.1826 g Sbst.: 0.4297 g CO₂, 0.0621 g H₂O.

C₁₉H₁₂O₇. Ber. C 64.76, H 3.44.

Gef. » 64.19, » 3.81.

Das Sulfat wurde so eingehend untersucht, um festzustellen, ob die Sulfate der Fluorone immer nach dem gleichen Molekularverhältniss von Schwefelsäure zu Farbstoff zusammengesetzt sind. Die vorstehende Analyse zeigt, dass dies nicht der Fall ist, da hiernach auf 2 Mol. Farbstoff 1 Mol. Schwefelsäure kommt, während das schwefelsaure Phenyltrioxyfluoron (siehe die vorige Abhandlung) aus gleichen Molekülen Farbstoff und Schwefelsäure besteht.

Der Farbstoff gleicht in allem den früheren Trioxy- und den folgenden Tetraoxy-Fluoronen. In den meisten Lösungsmitteln ist er sehr schwer löslich. Er schmilzt über 300°. Die Lösung in Alkohol fluorescirt stark gelbgrün, die in concentrirter Schwefelsäure schwächer. In Alkali löst er sich mit prächtig rother Farbe und schwach rother Fluorescenz.

Die Acetylverbindung des Phenylpentaoxyfluorons krystallisirt aus absolutem Alkohol in orangegelben Nadeln und schmilzt bei 227—231°.

0.1683 g Sbst.: 0.3831 g CO₂, 0.0592 g H₂O.

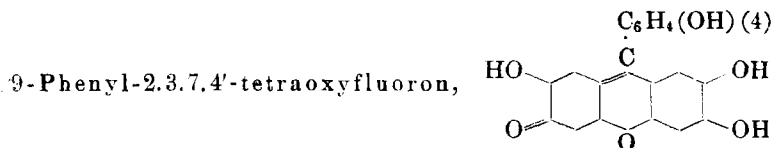
C₁₉H₇O₇(C₂H₃O)₅. Ber. C 61.91, H 3.94.

Gef. » 62.09, » 3.94.

p- und *o*-Oxybenzaldehyd und Oxyhydrochinon.

Phenyltetraoxyfluorone.

Darstellung und Bildung der Farbstoffsulfate und der aus ihnen erhältlichen Farbstoffe sind ganz analog wie oben für die Protocatechuverbindung angegeben. Die Ausbeuten sind ebenfalls gut.



Mengenverhältnisse wie beim Protocatechualdehyd. Das Sulfat scheidet sich nach einigen Tagen als intensiv gelber, voluminöser Niederschlag ab, aus dem wie oben der Farbstoff erhalten wurde.

0.1811 g Sbst.: 0.4461 g CO₂, 0.0649 g H₂O.

C₁₉H₁₂O₆. Ber. C 67.84, H 3.60.

Gef. » 67.19, » 4.01.

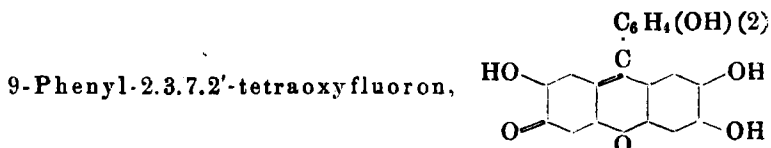
Leuchtend orangerothe, metallglänzende Nadelchen, die sich in der Löslichkeit, Fluorescenz und Färbung mit Alkali wie die übrigen Farbstoffe verhalten.

Die zugehörige Acetylverbindung krystallisirt aus absolutem Alkohol in orangegelben Nadelchen vom Schmp. 242–243°.

0.1619 g Sbst.: 0.3820 g CO₂, 0.0582 g H₂O.

H₁₉H₈O₆(C₂H₅O)₄. Ber. C 64.27, H 4.00.

Gef. » 64.36, » 4.02.



4 g Salicylaldehyd (1 Mol.) und 8 g Oxyhydrochinon (2 Mol.) werden in einem Gemisch von 32 ccm Wasser, 32 ccm Alkohol und 6 g concentrirter Schwefelsäure gelöst. Das Sulfat bildet glänzende, granatrote, derbe Krystalle. Der Farbstoff wurde daraus, wie bei den früheren Beispielen, in Freiheit gesetzt.

0.1676 g Sbst. (bei 135° getr.): 0.4109 g CO₂, 0.0621 g H₂O.

C₁₉H₁₂O₆. Ber. C 67.84, H 3.60.

Gef. » 66.88, » 4.15.

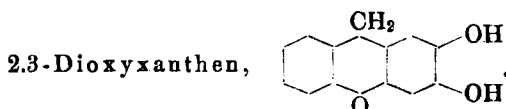
Rothbraune, cantharidenglänzende Nadeln. Ist entgegen den anderen Farbstoffen in Alkohol spielend leicht löslich, in den anderen Eigenschaften mit ihnen identisch.

Da der Farbstoff keine ganz scharfen Zahlen geliefert hatte, wurde noch die Acetylverbindung analysirt. Sie krystallisirt aus Benzol-Ligroin in orangeroten Nadelchen und schmilzt bei 223–224°.

0.1677 g Sbst.: 0.3934 g CO₂, 0.0658 g H₂O.

C₁₉H₈O₆(C₂H₅O)₄. Ber. C 64.27, H 4.00.

Gef. » 63.99, » 4.39.



In der Mutterlauge des Fluoronsulfats befindet sich diese zweite Substanz, deren Entstehung in der Einleitung näher besprochen worden ist. Zu ihrer Gewinnung filtrirt man nach ca. acht Tagen das Farbstoffsulfat ab und setzt die wässrig-alkoholische Mutterlauge zur Verdunstung des Alkohols in flachen Schalen dem Luftzug aus. Das Dioxyxanthen scheidet sich dann mit mehr oder weniger Fluoronsulfat zusammen krystallisirt ab. Vom Fluoron lässt sich das Dioxyxanthen

sehr leicht trennen, da es im Gegensatz zu Ersterem in siedendem Wasser leicht löslich ist und aus diesem beim Erkalten auskrystallisirt. Man krystallisirt es dann noch ein oder zwei Mal aus Wasser um.

0.1463 g Sbst.: 0.3910 g CO_2 , 0.0701 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 72.87, H 4.71.

Gef. » 72.90, » 5.36.

Glänzende, schwach rosa gefärbte Blättchen vom Schmp. $173-175^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton, heissem Wasser, weniger leicht in Benzol, Chloroform, schwer in Ligroin und kaltem Wasser. Keine dieser Lösungen fluorescirt. Auch die hellgelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt keine merkliche Fluorescenz. In Alkali löst es sich mit gelber Farbe.

Diacetyldioxyxanthen, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_2(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$.

Aus Dioxyxanthen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten. Bildet, aus wässrigem Alkohol krystallisirt, lange, fast farblose, seidenglänzende Nadeln, die bei 100° sintern und bei 110° schmelzen. Zeigt keine Fluorescenz.

0.1733 g Sbst.: 0.4352 g CO_2 , 0.0777 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$. Ber. C 68.44, H 4.74.

Gef. » 68.48, » 4.97.

Diese Acetylverbindung lässt sich sehr leicht in das zugehörige Xanthon überführen, wenn man sie in Eisessiglösung mit einem Ueberschuss von Chromsäure kurz aufkocht. Man fällt mit Wasser aus und krystallisirt aus Alkohol um.

Diacetyldioxyxanthon, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_2(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$.

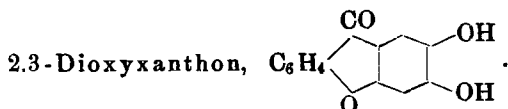
0.1767 g Sbst.: 0.4222 g CO_2 , 0.0667 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$. Ber. C 65.37, H 3.88.

Gef. » 65.18, » 4.22.

Lange, seidenglänzende Nadeln. Schmp. 186° . Mit kalter, concentrirter Schwefelsäure übergossen, giebt die Substanz die prachtvoll blaugrüne Fluorescenz des unten beschriebenen Dioxyxanthon, in das sie durch Abspaltung der Acetylgruppen übergeht.

Auch durch Kochen mit verdünntem Alkali lässt sich die Abspaltung des Acetyls leicht erreichen. Aus der gelben, alkalischen Lösung fällt man das Dioxyxanthon mit Salzsäure und krystallisirt es aus verdünntem Alkohol um.



0.1703 g Sbst.: 0.4276 g CO_2 , 0.0573 g H_2O .

$C_{13}H_8O_4$. Ber. C 68.41, H 3.54.

Gef. » 68.49, » 3.77.

Centimeterlange, glänzende, dem Anthrachinon ähnliche, gelbe Nadeln. Schmp. 294°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Aceton, schwer in Aether, Ligroin, Chloroform, unlöslich in Wasser.

Erst grössere Krystalle erscheinen gelb, die Lösungen sind fast ungefärbt, daher färbt auch die Verbindung trotz der o-ständigen beiden Hydroxyle die gewöhnlichen und die Scheurer'schen Beizen nur höchst wenig an.

Von den Lösungen zeigt nur die in concentrirter Schwefelsäure Fluorescenz. In Alkali löst sich das Dioxyxanthon mit intensiv gelber Farbe.

Dieses Dioxyxanthon bildet zu den sechs bisher bekannten ein neues Isomeres.

Interessant ist der obige Färbefund am 2.3-Dioxyxanthon dadurch, dass er beträchtlich von dem Verhalten abweicht, welches das isomere 3.4-Dioxyxanthon von Graebe und Eichengrün¹⁾ nach deren Angaben wie nach unseren eigenen Beobachtungen zeigt, insofern die 3.4-Verbindung die Beizen, auch die gewöhnlichen, sehr kräftig, Thonerde gelb bis tieforange, Eisen grau bis schwarz färbt. Der Grund für diese weitaus kräftigere Färbewirkung des 3.4- gegenüber dem 2.3-Dioxyxanthon liegt offenbar darin, dass in ersterer Verbindung das eine der beiden orthoständigen Hydroxyle der Carbonylgruppe benachbart steht, und dadurch in seiner Wirkung verstärkt wird. Dies ist genau dasselbe Verhältniss, welches zwischen dem Hystazarin und dem Alizarin den grossen Unterschied in deren Färbvermögen hervorruft. Auch die blutrote Färbung der Alkalilösung des 3.4 Dioxyxanthons gegenüber der gelben des 2.3-Dioxyxanthons dürfte auf diesen feineren Constitutionsunterschied zurückzuführen sein.

Salicylaldehyd und Resorcin.

15 g Salicylaldehyd (1 Mol.) und 13.5 g Resorcin (1 Mol.) werden in einem Gemisch von 60 ccm Alkohol, 60 ccm Wasser und 12 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Nach kurzer Zeit beginnt eine reich-

¹⁾ Diese Berichte 24, 969 [1891].

liche Ausscheidung farbloser Nadelchen. Da die Substanz ihrer Unlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln wegen nicht umkrystallisirt werden kann, wurde sie aus filtrirten Lösungen hergestellt und nach der Ausscheidung mit heissem Alkohol gut ausgewaschen. Die Analyse gab indess über die Zusammensetzung keinen scharfen Aufschluss.

0.1709 g Sbst.: 0.4488 g CO_2 , 0.0817 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 72.87, H 4.71.

Gef. » 71.63, » 5.35.

Beim Acetyliren dieser Verbindung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstanden zwei durch ihre ganz verschiedene Löslichkeit in Alkohol oder Aether leicht trennbare Acetylverbindungen. Am zweckmässigsten kocht man das Gemisch derselben mehrere Male mit Alkohol aus, in dem hauptsächlich die eine Verbindung sich löst. Den ungelösten Rückstand krystallisirt man einmal aus wenig Eisessig um. Man erhält dann schöne, glänzende, farblose Blättchen, die noch nicht bei 300° schmelzen und in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

0.1766 g Sbst.: 0.4324 g CO_2 , 0.0801 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3$. Ber. C 67.04, H 4.74.

(Einfachste Formel) Gef. » 66.79, » 5.08.

Zur Gewinnung der zweiten Verbindung wird die alkoholische Lösung stark eingeeengt und die beim Erkalten auskrystallisirende Substanz, welche noch etwas von der alkoholschwerlöslichen enthält, mit Aether behandelt. Dieser nimmt nur die in Alkohol leicht lösliche Substanz auf. Nach dem Abdestilliren des Aethers krystallisirt man die Substanz aus Alkohol um. Sie bildet lange, glänzende, farblose Nadeln, die bei $270-275^\circ$ schmelzen und in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind.

0.1727 g Sbst.: 0.4238 g CO_2 , 0.0785 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3$. Ber. C 67.04, H 4.74.

(Einfachste Formel) Gef. » 66.94, » 5.09.

Organ. Labor. der Techn. Hochschule zu Berlin.