Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der
Universität Genf.

Ueber die Euxanthongruppe;

von C. Graebe.

(Eingelaufen den 30. Juli 1889.)

Im Laufe der letzten Jahre hatte ich mich wiederholt mit dem Euxanthon und mit Verbindungen beschäftigt, die mit demselben in naher Beziehung stehen. Nachdem meine Untersuchung durch die Synthese des Euxanthons einen gewissen Abschlufs gefunden hat, theile ich dieselbe jetzt ausführlicher mit.

Die Frage nach der Constitution des Diphenylenketonoxys, der Muttersubstanz der Euxanthongruppe, dürfte wohl jetzt als entschieden anzusehen sein und zwar entsprechend folgender Formel :

Gegen dieselbe spricht nur das von E. Spiegler beobachtete indifferente Verhalten des Diphenylenketons und des Euxanthons gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, da die Annahme der Entstehung des ersteren aus Diphenylcarbon-säure, welche ebenfalls zu Gunsten der Ketonformel angeführt werden konnte, auf einer unrichtigen Beobachtung beruht *).

Für obige Auffassung und gegen die Annahme einer lactonartigen Constitution lassen sich hauptsächlich folgende That-sachen anführen.

*) Vgl. hierüber E. Spiegler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 806; Graebe u. Feer, daselbst **19**, 2607; Graebe, daselbst **20**, 2331.

1) Die vollkommen glatte Bildung des Diphenylenketonoxys aus Phenylsalicylsäure, welche der Entstehung des Anthrachinons aus Benzoylbenzoësäure analog ist :

Da dieselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, so ist sie jedenfalls für die Beurtheilung der Constitution entscheidender als die anderen complicirt verlaufenden Entstehungsweisen, die weiter unten vollständig aufgezählt sind.

2) Die Bildung von Diphenylenmethanoxyd, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4$, beim Erhitzen obigen Oxyds mit Jodwasserstoff oder Zinkstaub.

3) Durch Einwirkung von Kali- oder Natronhydrat auf Diphenylenketonoxyd wird keine Oxysäure, sondern ein Dioxymethoxyphenon erhalten.

Da sich nun von dem Diphenylenketonoxyd ähnlich wie vom Anthrachinon eine große Zahl von Derivaten herleitet, so schlage ich zur Vereinfachung der Nomenklatur vor, dasselbe als *Xanthon* zu bezeichnen. Wie aus der aufgelösten Formel hervorgeht, leiten sich von demselben vier Reihen von Monosubstitutionsproducten ab. Man kann für dieselben wie beim Chinolin die Bezeichnungen ortho, meta, para und ana benutzen oder die Stellung durch Zahlen bezeichnen. Es kommt nur darauf an sich darüber zu verständigen, ob man hierbei von dem Sauerstoff oder dem Carbonyl an rechnen will. Ich schlage vor von letzterem auszugehen, entsprechend folgender Formel :

Für die Disubstitutionsderivate, von denen 16 möglich sind, dürfte es aber am einfachsten sein, die Stellung durch

die Zahlen 1 bis 8 auszudrücken und zwar ähnlich wie ich für das Naphtalin in meiner ersten Arbeit über diesen Kohlenwasserstoff gethan habe. Hugo Erdmann *) hat kürzlich von Neuem diese Bezeichnungsweise für das Naphtalin warm empfohlen und schliesse ich mich vollkommen seiner Begründung an.

Für die Derivate des Xanthons werde ich daher folgendes Schema benutzen :

In Bezug auf das als Ausgangsmaterial benutzte Indischgelb theile ich einen ausführlichen Bericht über dessen Gewinnung mit. Der leichteren Uebersicht wegen habe ich meiner Arbeit folgende Eintheilung zu Grunde gelegt.

- I. Indischgelb.
- II. Euxanthinsäure.
- III. Xanthon (Diphenylenketonoxyd).
- IV. Gebromte Xanthone.
- V. Nitro- und Amidoderivate des Xanthons.
- VI. Oxyxanthon.
- VII. Euxanthon.
- VIII. Ioeuxanthone.
- IX. Uebersicht der bekannten Xanthonderivate.

I. Indischgelb.

Ueber den Ursprung des aus Indien stammenden gelben Farbstoffs sind bekanntlich die verschiedenartigsten Ansichten aufgestellt worden; doch fehlte es bis vor kurzem an einer entscheidenden Angabe. Ich hatte mich daher schon vor

---

*) Diese Annalen **247**, 310.

einigen Jahren an Herrn Dr. Hugo Müller in London mit der Anfrage gewandt, ob nicht authentische Nachrichten über die Gewinnung des Indischgelbs zu erhalten seien. Derselbe hatte darauf die Direction des Royal Botanical Garden in Kew zu Nachforschungen veranlaßt und ist das Ergebniss derselben 1883 im Journal of the Society of Arts V. 32, p. 16 mitgetheilt worden. Diese Abhandlung scheint aber, wie aus den inzwischen erschienenen Arbeiten und chemischen Werken hervorgeht, nicht allgemein bekannt geworden zu sein. In die chemische Literatur ist sie nur insofern übergegangen als die Chemikerzeitung von 1884 einen kurzen Auszug enthält. Der an der citirten Stelle mitgetheilte Bericht rührt von einem Indier, T. N. Mukharji, her und trägt durchaus den Stempel der Zuverlässigkeit. Herr Dr. Hugo Müller ist, wie er so freundlich war mir mitzutheilen, gleichfalls dieser Ansicht. Eine Bestätigung finde ich in einem Schreiben der Herren Lefranc u. Cie. in Paris, welche als ihnen vollkommen bekannt anführen, daß das jaune indien in Indien aus dem Harn von Kühen gewonnen wird, welche die Blätter des Mangobaums als Futter erhalten. Im Folgenden gebe ich eine wörtliche Uebersetzung des Berichts von Mukharji, um denselben so den Chemikern zugänglicher zu machen.

Piuri oder Indian Yellow.

Folgende Mittheilung wurde von Seiten des India Office erhalten :

Piuri ist ein gelber Farbstoff, welcher wesentlich zum Anstrich von Wänden, Thüren und Gittern benutzt wird. Zum Färben der Kleider findet er des schlechten Geruchs wegen nur selten Anwendung. Es stammt aus zwei Quellen : 1) Von mineralischem Ursprung, aus London eingeführt, 2) Thierischen Ursprungs, in Monghyr, Stadt in Bengalen, fabricirt. Sir

Joseph Hooker hat Erkundigungen über letzteres eingefordert.

Nach Erkundigungen in Calcutta erfuhr ich (Mukharji), dafs Piuri in Monghyr aus dem Urin von Kühen dargestellt wird, welche mit Mangoblättern gefüttert werden. Um die Richtigkeit dieser Angabe zu prüfen, reiste ich nach Monghir und erfuhr, dafs eine Secte von Gwalas (Milchmänner), welche in der Vorstadt an einem Mirzapur genannten Platz wohnen, die einzigen Leute sind, welche diese Substanz fabriciren. Sie füttern die Kühe ausschliesslich mit Mangoblättern und Wasser, wodurch die Gallenfarbstoffe zunehmen und der Harn eine schöngelbe Farbe erhält. Es wird behauptet, dafs die so ernährten Kühe nach zwei Jahren sterben, aber die Piuri-Fabrikanten versicherten mir, dafs diese Angabe falsch sei und habe ich in der That selbst Kühe vom Alter von sechs bis sieben Jahren gesehen, welche während der letzten vier Jahre Piuri geliefert hatten. Diese Kühe sahen aber sehr krank aus und die Fabrikanten sagten mir, dafs, um sie bei Kräften zu erhalten, sie von Zeit zu Zeit Gras und anderes Futter neben Mangoblättern geben, dafs aber gemischtes Futter die Menge des Farbstoffs im Urin verringert. In Folge des schädlichen Einflusses, welches die zur Piurigewinnung nöthige Behandlung auf die Kühe ausübt, ist die Beschäftigung mit der Piuribereitung nur wenigen Leuten anvertraut, welche aus dieser Ursache von den Genossen ihrer Kaste verachtet werden. Es wurde mir mitgetheilt, dafs in keinem anderen Theile des Landes Piuri fabricirt wird.

Die mit Mangoblättern ernährten Kühe werden drei oder vier Mal täglich durch schwaches Reiben der Harnorgane mit der Hand zum Harnlassen veranlaßt und sie sind daran so gewöhnt, dafs sie unfähig sind ihr Wasser von selbst zu lassen. Der Harn wird während des Tages in schmalen irdenen Töpfen gesammelt und Abends in ein irdenes Gefäß, welches direct

erhitzt wird, gegossen. Die Hitze bewirkt die Ausscheidung des gelben Stoffes. Es wird durch ein Stück Zeug durchgepreßt, und das Sediment in eine Kugel geformt, zuerst mittelst Holzkohlenfeuer und dann an der Sonne getrocknet. Es ist dann im verkäuflichen Zustand. Die Kaufleute (wesentlich Marwaries), welche den Milchleuten zu diesem Zweck Geld vorschießen, kaufen das Pfund zu 1 R. *) und exportiren es nach Calcutta und Patna. Das animalische Piuri ist von sehr glänzender Farbe und deshalb viel geschätzter wie das mineralische. Der hohe Preis des ersteren rührt wahrscheinlich von der Abnutzung des Viehs in Folge der Fabrikation und der Kosten der Mangoblätter her, welche zu 2 R. für den Ertrag eines mittleren Baumes von 30 Fufs Höhe verkauft werden. Eine Kuh producirt durchschnittlich drei Quart (3,4 Liter) Harn per Tag, welche etwa 2 ozs (56 g) Piuri liefern. Die jährliche Production soll 100 bis 150 cwts (5000 bis 7500 kg) betragen, doch scheint diese Schätzung zu hoch, in Anbetracht der geringen Zahl der zu diesem Zweck benutzten Kühe.

Ich habe selbst die den Kühen vorgeworfenen Mangoblätter, die eingesammelte Urinmenge und die Bereitung des Piuri gesehen. Die wirkliche Abstammung dieses Piuri ist also zweifellos bekannt.

Ich sende direct an Sir Joseph Hooker 1) Mineralpiuri, welches von London stammt; 2) Monghyr-piuri, in Calcutta gekauft; 3) Monghyr-piuri, in der Fabrik gekauft; 4) Urin, aus dem das Piuri dargestellt wird; 5) einen irdenen Topf, in dem der Urin gesammelt wird, und 6) Mangoblätter.

27. August 1883.

J. N. Mukharji.

Diese Mittheilung einerseits, sowie die Beobachtung von Kostanecki **), dafs Euxanthon im thierischen Organismus

---

*) 1 Rupie = 1 M. 80 Pf.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19, 2918. Dieselbe Beobachtung hat später auch E. Külz mitgetheilt.

in Euxanthinsäure übergeht, führt nun wohl zweifellos die Entstehung des Piuris auf eine in den Mangoblättern enthaltene, mit dem Euxanthon in naher chemischer Beziehung stehende Substanz zurück. Mangoblätter, die ich aus Camerun erhalten hatte, habe ich nun auf eine derartige Substanz untersucht und auch eine in Alkalien mit gelber Farbe lösliche Substanz beobachtet, doch war die Menge zu unbedeutend, um sie rein zu erhalten.

Die nach London gesandten, aus Monghyr stammenden Blätter waren, wie mir Herr Dr. H. Müller mittheilt, verdorben angekommen. Es muß also noch einer neuen Untersuchung vorbehalten bleiben, den Körper aufzufinden, der die Euxanthinsäure liefert. Bekanntlich hatte Schmid*) im Jahre 1855 die Ansicht ausgesprochen, daß vielleicht das Mangostin die Bildung des Indischgelbs bedinge. In dem Harn von Kaninchen, die mit Mangostin gefüttert wurden, konnte aber E. Külz**) keine Euxanthinsäure auffinden. Ob Magnesia dem Harn in irgend einer Form zugesetzt wird, habe ich nicht erfahren können.

In Betreff des Namens scheint es mir am richtigsten, die von Mukharji gegebene Schreibweise zu adoptiren, welche wohl die Aussprache am besten wiedergeben dürfte. Die in der Abhandlung von Stenhouse gegebene Schreibweise Purree oder Pioury, wie in einigen französischen Werken, würde die erstere englisch, die zweite französisch ausgesprochen ziemlich gleichlauten.

Das Piuri besteht, wie dies von Stenhouse und Erdmann angegeben wurde, aus runden Kugeln, die innen schön gelb sind, während die äußere Schicht entweder braun oder schmutzig dunkelgrün gefärbt ist. Auf den charakteristischen,

---

*) Diese Annalen 93, 87.

**) Zeitschrift für Biologie 1887, 475.

an Harn erinnernden Geruch ist schon oft hingewiesen worden. Die unzersetzten Theile enthalten nur Euxanthinsäure in Form des Magnesium- oder Calciumsalzes und kein Euxanthon, weder frei noch gebunden. In dem zersetzten Theil kommt aber Euxanthon und zwar gewöhnlich in beiden Formen vor. In Betreff der Aschenbestandtheile weichen meine Resultate insofern von denen von Stenhouse und Erdmann ab, als ich immer neben Magnesium auch verhältnißmäfsig viel Calcium fand. Eine sehr schöne Probe von Piuri lieferte ungefähr 14 pC. Asche, die hinreichend geglüht war, um alle Kohlensäure zu verflüchtigen. Zwei Analysen gaben folgende Zahlen, die wesentlich nur in Bezug auf die mechanisch beigemengte Kieselsäure unter aneinander abweichen.

SiO ₂	2,13	0,91
Al ₂ O ₃	0,38	0,69
MgO	6,87	7,30
CaO	4,67	4,78.

Eisen war nur in äußerst geringen Mengen vorhanden und Phosphorsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Aus dieser Probe wurde 51 proc. Euxanthinsäure erhalten. Beim Erhitzen bis auf 160—170° ging viel Wasser fort und verflüchtigten sich gleichzeitig auch organische Säuren, wie etwas Benzoësäure. Der Verlust betrug 39 pC. Die Zusammensetzung des Piuris ist demnach folgende :

Euxanthinsäure	51,0
Kieselsäure und Thonerde	1,5
Magnesium	4,2
Calcium	3,4
Wasser und flüchtige Substanzen	39,0
	99,1 pC.

Dieselbe Probe mit Wasser erwärmt, dann nach dem Abkühlen filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen, gab einen schönen gelb gefärbten Rückstand und zwar lieferten 2 g des Rohproducts 1,47 g ungelöstes Salz, welche 62 proc.

Euxanthinsäure enthielten; es war also die meiste Säure im Rückstand geblieben und zwar 0,9 g von 1 g des ursprünglichen Materials. Das Verhältniß zwischen Magnesium und Calcium hatte sich insofern etwas geändert, als verhältnißmäßig mehr Magnesia vorhanden war.

$$\text{MgO} = 9,28 \text{ oder } \text{Mg} = 5,56,$$

$$\text{CaO} = 4,15 \quad , \quad \text{Ca} = 2,95.$$

Wie bekannt wird das Piuri einer Reinigung unterworfen, die zuerst auf einem mechanischen Entfernen der schwarzen und grünen Theile beruht, welche dann die geringste Sorte des jaune indien, welches reich an Euxanthon ist, liefern. Die weitere Reinigung beruht wesentlich auf einem methodischen Waschen, wodurch die leicht löslichen Harnbestandtheile entfernt und die verschieden schön gefärbten Producte getrennt erhalten werden. Ich hatte schon früher*) darauf hingewiesen, daß die besten Sorten kein oder wenig, die geringen viel Euxanthon enthalten. Damals hatte ich nur auf freies Euxanthon geprüft; ich habe jetzt gefunden, daß auch neben dem freien Euxanthon an Magnesium oder Calcium gebundenes im jaune indien vorkommt. Aus meinen Analysen geht ferner hervor, daß die schönsten Sorten relativ mehr Magnesium und weniger Calcium als die geringeren enthalten.

Das Haus Lefranc u. Cie. in Paris bringt verschiedene Sorten von jaune indien mit den Marken A bis G in den Handel. Die Marke A ist die beste und betrug der Preis frs. 300 per Kilo, während die Marke C frs. 200, D frs. 160 und endlich das jaune indien G nur frs. 50 bis 60 kostete**). Während die Analysen der besten Sorten nur eine langsame Zunahme des Euxanthons zeigen, ist die Sorte G sehr reich

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 864.

**) Ungefähr dieselben Preise gab Erdmann im Jahre 1844 an. Das jaune indien purifié extrafin fr. 280 und das jaune indien fin zu fr. 166.

an dieser Substanz. Dasselbe läßt sich zum Theil mit Alkohol ausziehen, doch bleibt immer noch mehr oder weniger in gebundenem Zustand zurück. Die früher in den Berichten gegebenen Analysen beziehen sich nur auf das freie Euxanthon. Ich habe jetzt die Trennung in folgender Weise ausgeführt. Das jaune indien wurde mit verdünnter Salzsäure übergossen und durchgerührt, bis die ganze Masse die hellgelbe Farbe der freien Säuren angenommen hatte. Zum Entfernen der unorganischen Bestandtheile wurde gut mit kaltem Wasser ausgewaschen. Der noch feuchte Rückstand wurde mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak behandelt, wodurch die Euxanthinsäure in Lösung geht. Das zurückgebliebene Euxanthon wurde in Natron gelöst, mit einer Säure wieder ausgefällt und bei 100° getrocknet.

	Jaune indien				
	A	B	C	D	G
Euxanthinsäure	72,3	70,9	64,3	59,3	33—34 pC.
Euxanthon	0	1,12	2,80	7,4	34 "
Mg	5,35	4,88	4,85	4,60	3,70 "
Ca	1,75	2,43	2,61	3,33	3,70 "

In Betreff der früher mitgetheilten Analyse der Marke A ist durch einen Druckfehler die Menge des freien Euxanthons zu 11,5 statt 0,5 pC. angegeben. Die damalige Analyse der Marke G bezieht sich auf ein anderes Material wie das obige. In Betreff des letzteren ist noch anzuführen, dafs von den 33 pC. Euxanthon nur ungefähr 20 pC. sich in freiem Zustand vorfinden, d. h. sich mit Alkohol direct ausziehen lassen.

II. Euxanthinsäure.

Zur Darstellung der Euxanthinsäure eignet sich des Preises wegen am besten eine gute Sorte des rohen Indischgelb. Bei einem Material, welches ich von Lefranc u. Cie. in Paris als jaune indien naturel zu Frs. 50 p. kg erhielt, wurden, wie erwähnt, direct 50 bis 51 pC. Euxanthinsäure erhalten, die ohne

weiteres Umkrystallisiren rein war. Das Piuri wurde zuerst mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und dann der feuchte Rückstand mit kohlensaurem Ammoniak behandelt. Aus der dann filtrirten Lösung wurde durch Salzsäure die Euxanthinsäure in krystallinischem Zustand und von rein hellgelber Farbe erhalten. Die Analyse der lufttrockenen Substanz, welche vollkommen aschenfrei war, gab folgenden Zahlen :

	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_{11}$	Gefunden
C	54,03	53,92
H	4,26	4,37.

Die bisher veröffentlichten Analysen der Euxanthinsäure beziehen sich auf das durch Trocknen bei 130° erhaltene Anhydrid.

Wendet man aber ein nicht ganz reines Piuri oder die geringen Sorten des jaune indien an, so erhält man die Euxanthinsäure bräunlich gefärbt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei eine geringe Menge einer sehr dunkel gefärbten Säure ungelöst bleibt, erhält man sie heller, doch ist es sehr schwer die bräunliche Färbung ganz zu entfernen. Es war dies offenbar die Veranlassung, daß Stenhouse ein so umständliches Reinigungsverfahren benutzt hat. Aus dem jaune indien A, B und C erhält man die Euxanthinsäure sofort nach obigem Verfahren ohne weitere Krystallisation rein, doch ist es unnöthig ein so theueres Material an Stelle des Piuri zu benutzen.

In Betreff des Schmelzpunktes der Euxanthinsäure ist nur angegeben, daß sie beim Erhitzen auf 160 bis 180° sich zersetzt; es tritt aber vorher bei 156 bis 158° ein Schmelzen ein, welches aber schlecht zu beobachten ist, da sofort die Zersetzung beginnt.

A. Spiegel hat darauf hingewiesen, daß die Salze der Euxanthinsäure von der Säure $C_{19}H_{18}O_{11}$ und nicht von dem Anhydrid herzuleiten sind, doch herrscht in den Lehr- und

Handbüchern über die Formeln der Salze noch Unsicherheit. Ich habe deshalb selbst einige analysirt und die von Erdmann mitgetheilten Analysen nochmals umgerechnet; es ergibt sich denn eine viel bessere Uebereinstimmung der Zahlen wie bisher angenommen wurde. Es bilden sich wesentlich zwei Reihen von Salzen, $C_{19}H_{17}O_{11}Me$ und $C_{19}H_{16}O_{11}Me_2$ (das Metall in diesen Formeln einwerthig angenommen).

Das von Erdmann aus Säure und doppeltkohlensaurem Kali erhaltene *Kaliumsalz* entspricht bei 120° getrocknet scharf der Formel $C_{19}H_{17}O_{11}K$.

	Berechnet	Gefunden (Erdmann)
C	49,57	49,81
H	3,70	3,72
K	8,48	8,05.

Versetzt man dagegen eine alkoholische Lösung von Euxanthinsäure mit alkoholischem Kali, so scheidet sich ein gelatinöser Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop krystallinisch erscheint; derselbe (bei 100° getrocknet) enthält mehr Kalium als die Formel $C_{19}H_{16}O_{11}K_2$ verlangt und ist offenbar ein Gemenge mit einer noch metallreicheren Verbindung.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{19}H_{16}O_{11}K_2$	$C_{19}H_{16}O_{11}K_3$		
K	15,64	21,75	17,84	18,15.

Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich und diese Lösung liefert mit schwefelsaurer Magnesia versetzt und erwärmt sofort das schöne Magnesiumsalz.

Euxanthinsäures Magnesium. — Da in Betreff dieses von Erdmann genau beschriebenen Salzes, welches die Hauptmenge des jaune indien bildet, nur Magnesium- aber keine Krystallwasserbestimmungen vorliegen, habe ich das lufttrockene Salz analysirt; es entspricht der Formel:

Zur Bestimmung des Krystallwassers habe ich bis 160° erhitzt.

	Berechnet	Gefunden
5 H ₂ O	16,67	17,03
Mg	4,57	4,79.

Erdmann fand für das getrocknete Salz in einem Fall 5,33 pC. Mg, in den andern 5,52 und 5,75 pC. Mg.; der Formel $C_{19}H_{16}O_{12}Mg$ entsprechen 5,49 pC. Mg. Dasselbe enthält 74 pC. Euxanthinsäure, also nur wenig mehr wie die besseren Sorten des gereinigten jaune indien. Die Differenz rührt von dem etwas größeren Gehalt an unorganischer Substanz, namentlich an Calcium her.

Erdmann hat aus dem krystallisirten Ammoniumsalz ein Bleisalz erhalten, dessen Metallgehalt mit der Formel $(C_{19}H_{17}O_{11})_2Pb$ übereinstimmt. Das Salz war bei 120° getrocknet worden.

	Berechnet für		Gefunden
	$(C_{19}H_{17}O_{11})_2Pb$	$(C_{19}H_{15}O_{10})_2Pb$	(Erdmann)
Pb	19,49	20,36	19,42.

Kohlenstoff hatte Erdmann freilich etwas zu viel gefunden, sowohl für die erste wie die zweite Formel.

Das von Stenhouse analysirte mittelst essigsaurem Blei erhaltene Bleisalz entspricht bei 100° getrocknet auch besser der Formel $C_{19}H_{16}O_{11}Pb$ als der nur zehn Atome Sauerstoff enthaltenden.

	Berechnet	Gefunden	
C	35,81	35,80	36,09
H	2,61	2,95	3,08
Pb	33,22	31,8	—

Obwohl eine Wiederholung der Untersuchung dieser Salze wünschenswerth ist, und ich einen meiner Schüler dazu veranlassen will, so läßt sich aus den bekannten Thatsachen jedenfalls schon schliesen, daß die Euxanthinsäure die Carboxylgruppe der Glykuronsäure, aber nur eines der beiden Hydroxyle des Euxanthons unverändert enthält. In dem Magnesiumsalz müßten sonst drei Wasserstoffatome durch Metall

ersetzt sein, da genau unter denselben Darstellungsbedingungen aus dem Euxanthon ein Magnesiumsalz entsteht, in welchem ein Atom Metall an Stelle von zwei Wasserstoff eingetreten ist.

Mit Annahme der Formel $C_{19}H_{18}O_{11}$ würde das Zerfallen der Euxanthinsäure nach folgender Gleichung :

also ohne Wasseraufnahme erfolgen und es wäre danach nicht erklärlich, warum der Zusammensetzung der Salze nach nur ein Hydroxyl des Euxanthon als solches vorhanden ist. Da nun die Glykuronsäure nach der Ansicht von Schmiedeberg und Meyer, sowie von Thierfelder eine Aldehydgruppe enthält, so könnte sich die Euxanthinsäure von einer Glykuronsäure plus einem Molecul Wasser herleiten, deren Aldehydgruppe also die Form $CH(OH)_2$ angenommen hat und könnte zwischen dieser und einem Hydroxyl des Euxanthon die Bildung unter Wasseraustritt anzunehmen sein.

Mit Benutzung der Formel von Schmiedeberg und Meyer für Glykuronsäure ergibt sich dann die folgende für Euxanthinsäure.

Nach dieser Ansicht würde beim Freiwerden der Glykuronsäure der Atomcomplex $CH(OH)_2$ unter Wasseraustritt in die Aldehydgruppe übergehen und so die Spaltung der Euxanthinsäure scheinbar ohne Wasseraufnahme erfolgen.

Obige Formel erklärt die Thatsache, dafs die Euxanthinsäure in unverändertem Zustand die Fehling'sche Lösung nicht reducirt, wie dies die in Freiheit gesetzte Glykuronsäure thut. Letztere verbindet sich leicht mit Phenylhydrazin, während ich beim Erwärmen dieses Reagenzes mit einer alkoholischen Lösung von Euxanthinsäure während zwei Stunden auf 100° die Säure unverändert zurückerhielt.

Dafs durch Carbonate oder besser Bicarbonate nur ein

Atom Wasserstoff ersetzt wird, während die ammoniakalische Lösung der Euxanthinsäure das Salz $C_{19}H_{16}O_{11}Mg$ liefert, stimmt vollkommen mit dieser Formel. Starke Alkalien können der Hydroxylgruppen der Glykuronsäure wegen noch metallreichere Salze bilden.

III. Xanthon (Diphenylenketonoxyd),

Kolbe und Lautemann hatten zum ersten Male (1860) diese Verbindung beim Behandeln von salicylsaurem Natron mit Phosphoroxychlorid erhalten und als lasylsaures Phenyl-oxyd beschrieben. Diese Bildungsweise wurde später genauer durch R. Richter studirt. Im Jahre 1874 beobachteten dann gleichzeitig Behr und van Dorp sowie ich das Auftreten dieses Körpers in geringer Menge beim Erhitzen von Phenol mit Bleioxyd. Der Umstand, daß Behr und van Dorp die Formel $C_{13}H_8O_2$ als nicht ganz sicher hinstellen, ist offenbar die Ursache, daß in Beilstein's Handbuch diese Reaction mit einem Fragezeichen versehen ist. Daß es sich aber bestimmt um Xanthon handelt, geht aus dem Schmelzpunkt des von den beiden genannten Chemikern erhaltenen Bromderivats hervor. Mit der geringen Menge Substanz, die ich noch von früher besaß, habe ich gleichfalls die Identität dieses bei der Darstellung von Diphenylenoxyd auftretenden Nebenproducts mit Xanthon constatirt. Wichelhaus und Salzmann erhielten dasselbe im Jahre 1877 durch Oxydation des aus Euxanthon beim Erhitzen mit Zinkstaub erhaltenen Products, von dem später (1882) Graebe und Ebrard nachwiesen, daß es mit dem von Merz und Weith 1881 aus Phenol und Chloraluminium erhaltenen Methylendiphenylenoxyd, $CH_2 \begin{array}{c} \diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown C_6H_4 \diagup \end{array} O$, identisch ist.

Die erste vortheilhafte Methode zur Gewinnung von Xanthon wurde gleichzeitig (1883) von G. Goldschmidt und W. H. Perkin aufgefunden. Dieselben erhielten es durch Destillation des Einwirkungsproducts von Essigsäureanhydrid auf Salicylsäure. Seifert stellte es dann 1885 aus Salol durch Destillation dar. Die glatteste Bildung erfolgt, wie oben erwähnt, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenylsalicylsäure. Dieselbe erfolgt langsam (in etwa 24 Stunden), aber quantitativ in der Kälte und rasch beim Erwärmen (Graebe 1888).

Feer und ich hatten zur *Darstellung des Xanthons* wiederholt die Methode von Perkin und Goldschmidt benutzt. Wir hatten etwa 40 g Xanthon aus 100 g Salicylsäure und 100 g Essigsäureanhydrid, die wir 6 bis 8 Stunden am aufrechtstehenden Kühler erhitzt und dann vorsichtig destillirt hatten, erhalten. Die Ausbeute ist also gegen 60 pC. der theoretischen Menge. W. H. Perkin hat 30 bis 40 pC. angegeben. Später haben wir des hohen Preises des Essigsäureanhydrids wegen die Seifert'sche Methode benutzt. Aus 100 g Salol erhielten wir 42 bis 45 g rohes Xanthon. Zu diesem Zweck erhitzen wir das Salol in einem Fractionirkölbchen mit langem Hals oder in einem Rundkolben mit aufgesetzter Fractionirrhöhre. Es ist zweckmäfsig die seitliche Röhre weit zu nehmen und die obere Oeffnung nicht hermetisch, sondern durch einen Kork, in dem ein etwa 10 cm langes offenes Glasrohr steckt, zu verschliessen, da das überdestillirende Phenol leicht in der seitlichen Röhre fest wird. Das Salol wird auf einem Sandbad oder Drahtnetz derart im schwachen Sieden gehalten, dafs das gebildete Phenol fortwährend langsam abdestillirt; bei 100 g dauert die Reaction 6 bis 7 Stunden. Das Ende kann man an der Menge des überdestillirten Phenols erkennen; sowie dieselbe 35 bis 40 g beträgt, destillirt man den im Kolben befindlichen Rückstand.

Das zuerst übergegangene Phenol enthält gewöhnlich geringe Mengen Xanthon, die man durch Auflösen des ersteren in Natronlauge oder durch Fractioniren gewinnen kann. Die Hauptmenge des Xanthons wird mit Natronlauge auf dem Wasserbad erwärmt und so vom anhängenden Phenol befreit. Gewöhnlich lag der Schmelzpunkt noch etwas zu tief. Zur Reinigung ist es aber nicht nöthig die ganze Menge in Alkohol zu lösen, sondern man erwärmt sie mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Alkohol einige Zeit am aufsteigenden Kühler und entfernt so die Verunreinigungen.

Die beiden Methoden der Xanthongewinnung aus Salicylsäure und Essigsäureanhydrid oder aus Salol erfordern denselben Aufwand an Zeit und Arbeit; in Betreff des Preises stellt sich letztere etwas vortheilhafter, doch ist dieser Unterschied nicht sehr erheblich. Die erhaltene Menge Xanthon entspricht, wie schon Seifert nachwies, der Gleichung:

Feer und ich hatten nun gefunden, dafs das Phenyl des Carboxyls auch im Xanthon vorhanden ist, indem beim salicylsauren Cresyl die Reaction in folgender Weise verläuft:

Hieraus geht hervor, dafs von zwei Moleculen Salol nur eins zur Xanthonbildung dient und das zweite zerfällt. Am einfachsten erklärt sich dies wohl folgendermassen. Bei der hohen Temperatur, auf welche das Salol erhitzt wird, beginnt dieses sich in Phenylsalicylsäure umzulagern, welche sofort unter Wasserabspaltung in Xanthon übergeht. Das so frei werdende Wasser bewirkt die Verseifung des noch unveränderten Aethers und die gebildete Salicylsäure spaltet sich in Phenol und Kohlensäure.

Diese aufeinander folgenden Vorgänge lassen sich durch folgende drei Gleichungen veranschaulichen:

Herr Fröh hatte daher auf meine Veranlassung versucht, durch Zusatz wasserentziehender Substanzen dieses Zerfallen des zweiten Moleculs Salol zu verhindern und so vielleicht zu einer größeren Ausbeute an Xanthon zu gelangen; doch ist es ihm nicht geglückt, das gewünschte Resultat zu erhalten.

Den Siedepunkt des Xanthons habe ich bei 730 mm Druck 45 bis 46° höher wie Benzophenon, also bei 349 bis 350° gefunden.

Die charakteristischen Reactionen des Xanthons sind die folgenden.

1) *Die Reduction zu Methylendiphenylenoxyd*, welche von R. Richter untersucht wurde. Ich habe die Reduction mit Zinkstaub wiederholt, um sie in Betreff der Ausbeute mit derjenigen des Euxanthons zu vergleichen, welches so äußerst geringe Mengen liefert. Vermischt man das Xanthon mit der 10 bis 15 fachen Menge Zinkstaub und legt noch eine ziemlich lange Schicht des letzteren vor das Gemenge, so erhält man vollständige Reduction und fast quantitative Ausbeute. Da das aus Euxanthon erhaltene Methylendiphenylenoxyd nicht von etwas beigemengtem Kohlenwasserstoff, der bei der Analyse den Kohlenstoffgehalt erhöht, zu trennen war, so habe ich das aus Xanthon erhaltene Product analysirt. Es war durch Destillation von etwas höher siedender, rothgefärbter Substanz befreit und aus Alkohol krystallisirt worden. Es schmolz constant bei 100,5°.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{CH}_2\text{-}\overset{\text{C}_6\text{H}_4}{\underset{\text{C}_6\text{H}_4}{\text{C}}}\text{>O}$	
C	85,71	85,95
H	5,49	5,58.

Legt man nicht genügend Zinkstaub vor, so geht leicht etwas Xanthon unverändert über, was sich an dem Schmelzpunkt erkennen läßt. Trennen lassen sich beide Körper, wenn man mit alkoholischem Kali 3 bis 4 Stunden auf 180° erhitzt; hierbei wird nur das Xanthon verändert und in Alkalien löslich.

2) *Die Bildung von Dioxybenzophenon aus Xanthon* ist in den Publicationen von R. Richter und von Feer und mir beschrieben. Diese Reaction läßt sich auch bei den Derivaten, wie beim Euxanthon und den Homologen durchführen, und es zeigt sich dann allgemein, daß die gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin indifferenten Körper in hydroxylierte Benzophenone übergehen, welche die für Ketone charakteristischen Acetoxime und Hydrazone liefern.

R. Richter hatte die Umwandlung des Xanthons durch Schmelzen mit Kalihydrat bewirkt, was aber wegen des dabei stattfindenden Sublimirens schlechte Ausbeute liefert oder umständlich zu bewerkstelligen ist. Für geringe Menge ist es daher geeigneter nach Feer und mir mit alkoholischer Kalilauge im Rohr auf 180° zu erhitzen (1 Th. Xanthon, 2 Th. KOH und 2 Th. Alkohol), und zwar während 3 bis 4 Stunden. Zur Darstellung größerer Mengen kann man auch Xanthon mit Kalihydrat und Amylalkohol am aufsteigenden Kühler und zwar am besten in einem Metallgefäße erhitzen, doch dauert die Umwandlung längere Zeit. Bei Anwendung von 20 g Xanthon und 40 g Kalihydrat waren nach 16 Stunden ungefähr 16 g des ersteren verwandelt. Der Amylalkohol wurde abdestillirt, und das in Wasser lösliche Kaliumsalz des Dioxybenzophenons von dem ungelöst bleibenden, unveränderten Xanthon getrennt.

IV. Gebromte Xanthone.

Beim Zusammenreiben von Diphenylenketonoxyd mit überschüssigem Brom unter Wasser erhielten zuerst Behr und

van D o r p das bei 212° schmelzende Dibromderivat. Richter beobachtete, dafs gleichzeitig eine bei 130° schmelzende Verbindung entsteht, dieselbe ist nach Analysen von C. Fröh ein Monobromxanthon. Nach Wichelhaus und Salzm ann entstehen noch bromreichere Verbindungen; doch sind dies wahrscheinlich Additionsproducte.

Am zweckmäfsigsten erhält man das Dibromderivat nach A. G. Perkin*) durch Erhitzen von Diphenylketonoxyd mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom während 3 bis 4 Stunden auf 180° . Um Aufschluß über die Constitution dieses Dibromderivats zu erhalten, habe ich die Synthese aus Bromsalicylsäure versucht. Zu diesem Zweck wurde die Säure

von der Constitution $\text{C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} & 1 \\ \text{OH} & 2 \\ \text{Br} & 5 \end{matrix}$ benutzt, einige Stunden

mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid erhitzt und dann destillirt. Das Uebergegangene wurde zum Entfernen von gebildetem Bromphenol mit Natronlauge behandelt, und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, wobei ein Theil höher schmelzender Substanz zurückblieb. Aus der alkoholischen Lösung wurden farblose Nadeln erhalten, welche bei 212 bis $212,5^{\circ}$ schmolzen und in Betreff der Eigenschaften vollkommen dem Dibromxanthon entsprachen. Dieser bei 212° schmelzende Körper ist also ein 2,7- oder ein Dimetaderivat.

Versuche, das Dibromderivat durch Schmelzen mit Kalihydrat in ein Isoeuxanthon überzuführen, ergaben nicht das gesuchte Resultat.

Das oben erwähnte Monobromxanthon entsteht selbst bei Anwendung von überschüssigem Brom neben dem zweifach

*) Journal of the Chem. Soc. **43**, 193.

gebromten Körper. Die Trennung geschieht durch Alkohol, in dem das erste viel löslicher ist. Man erhält es vom Schmelzpunkt 125 bis 129°; doch ist es schwer ganz von Dibromxanthon zu befreien, wie folgende von Herrn C. Fröh ausgeführten Analysen zeigen.

	Berechnet	Gefunden		
Br	29,09	30,92	30,64	31,81.

Es sublimirt in Nadeln und läßt sich unzersetzt destilliren.

Ein Tribromxanthon hat C. Arbenz aus Tribromphenylsalicylsäure dargestellt; dasselbe wird im Zusammenhang mit dieser Säure beschrieben werden.

V. Nitroxanthone.

Beim Behandeln des Xanthons mit Salpetersäure bilden sich gleichzeitig zwei Nitroderivate. Das höher schmelzende wurde von Wichelhaus und Salzmann aufgefunden und dann von mir, von A. G. Perkin und von Richter erwähnt. Letzterer beschrieb gleichzeitig ein zweites, niedriger schmelzendes, welches er aber in nicht ganz reinem Zustand erhalten hatte. Obwohl es nun richtiger wäre, das zuerst entdeckte als die α - und das andere als die β -Verbindung zu bezeichnen, so ziehe ich doch vor, um Verwechslung zu vermeiden, die von Richter benutzte Nomenclatur, die auch in Beilstein's Handbuch Aufnahme gefunden hat, zu adoptiren. Darnach wäre das von Wichelhaus und Salzmann zuerst erhaltene, bei 260° schmelzende Derivat das β -Dinitroxanthon und das zweite, welches nach C. Fröh bei 190° schmilzt, das α -Dinitroxanthon.

Wichelhaus und Salzmann, sowie Richter und Fröh haben das Diphenylenketonoxyd mit rauchender Salpetersäure, Perkin mit einem Gemisch von gleichen Theilen Salpetersäure (1,45) und concentrirter Schwefelsäure nitriert. Aus Fröh's Dissertation führe ich folgende Resultate an.

Bei halbstündigem Erhitzen von 30 g Xanthon mit 90 cbcm rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad wurden 38 g nitriertes Product, bei zweistündiger Einwirkung 41 g erhalten (theoretisch könnten sich 43 g Dinitroxanthon bilden). Das mit Wasser ausgezogene Product zeigte keinen constanten Schmelzpunkt. Beim Behandeln mit zur Lösung ungenügender Menge Benzol bleibt das bei 260° schmelzende β -Dinitroxanthon zurück, welches sich nach R. Richter am besten aus Chloroform krystallisiren läßt. Dasselbe Dinitroxanthon hat C. Arbenz, wie in einer demnächst folgenden Arbeit mitgetheilt ist, aus der Dinitrophenylsalicylsäure erhalten; dasselbe ist daher, wie beim Isoeuxanthon entwickelt, als ein 2,4- 2,5- oder 2,7-Derivat anzusehen.

α -Dinitroxanthon.

(C. Fr ü h.)

Das zum Isoliren des β -Dinitroxanthons benutzte Benzol enthält ein Product, welches bei 195 bis 200° schmilzt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man schließlich gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 190° liegt. Dieses Dinitroderivat bildet sich ausschließlic, wenn man das Xanthon in kalter rauchender Salpetersäure löst und mehrere Tage stehen läßt. Hierbei bleibt ein Theil Xanthon unangegriffen, welches man am besten vor dem Umkrystallisiren aus Benzol mit Alkohol auszieht. Richter hatte den Schmelzpunkt zu 145 bis 150° angegeben, aber selbst bemerkt, dafs die von ihm untersuchte Verbindung noch nicht rein war. Die bei 190° schmelzenden Krystalle gaben Zahlen, die genau einem Dinitroxanthon entsprechen.

	Berechnet	Gefunden
C	54,54	54,43
H	2,10	2,35
N	9,79	9,42.

β -Diamidoxanthon (2,4- 2,5- oder 2,7-).

Diese Verbindung wurde gleichzeitig von G. Perkin und mir durch Reduction des bei 260° schmelzenden Dinitroxanthons mittelst Zinn und Salzsäure erhalten.

Die Base und einige Salze sind in der Arbeit von Perkin genauer beschrieben. Die Base schmilzt bei 300° noch nicht.

C. Fröh hat das Chlorhydrat analysirt, welches er durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Base erhielt; es ist in Wasser reichlich löslich und bildet nur wenig und zwar gelblich gefärbte Krystalle.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_6O_2(NH_2)_2 \cdot 2HCl$	
Cl	23,80	24,10.

Das *Sulfat* bildet ein gelb gefärbtes, in Wasser wenig lösliches Salz.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_6O_2(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$	
S	9,78	9,87.

Die Analyse der durch Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhaltenen Verbindung, welche aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln krystallisirt und bei 246° schmilzt, gab Zahlen, die einer Tetraacetylverbindung, $C_{13}H_6O_2[N(CH_3CO)_2]_2$, entsprechen (Fröh).

	Berechnet	Gefunden
C	63,96	63,49
H	4,57	4,71.

Ich hatte schon früher mitgetheilt, dafs aus dem Diamidoxanthon durch salpetrige Säure und Erwärmen der wässerigen Lösung der gebildeten Diazoverbindung ein stickstofffreier, gelbroth oder braun gefärbter Körper entsteht, der sich nicht in Alkalien löst. Derselbe ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird er auch bei 200° nicht verändert. Das direct erhaltene, mit heifsem Wasser und dann mit kochendem Alkohol gut ausgezogene Product gab bei der Analyse Zahlen, welche ziemlich

gut mit den für Euxanthon berechneten übereinstimmen. Gefunden wurden 67,93 pC. C. und 3,22 pC. H, dem Euxanthon entsprechen 68,4 pC. C und 3,5 pC. H.

α-Diamidoxanthon.

(C. Fr ü h.)

Aus dem bei 190° schmelzenden Dinitroxanthon wurde durch Zinn und Salzsäure eine Base erhalten, welche aus Alkohol in langen gelben Nadeln krystallisirt und bei 209° schmilzt. Sie ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

	Berechnet für $C_{18}H_6O_2(NH_2)_2$	Gefunden
C	69,02	68,94
H	4,45	4,50.

Das *Chlorhydrat* bildet eine hellgelbe, krystallinische Substanz, welche in Wasser sehr löslich ist.

	Berechnet für $C_{18}H_6O_2(NH_2)_2HCl$	Gefunden
Cl	23,8	23,38.

Die aus der Base durch Essigsäureanhydrid erhaltene Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 233° schmelzenden Nadeln.

Das *α-Diamidoxanthon* liefert durch Behandlung mit salpetriger Säure und Erhitzen der Lösung auf 100°, wie die entsprechende *β-Verbindung*, einen stickstofffreien und in Alkalien unlöslichen, braun gefärbten Körper. Die Analyse gab gleichfalls Zahlen, die sich den für Euxanthon berechneten nähern. Gefunden 67,22 pC. C und 3,48 pC. H. Beim Erhitzen des *α-Diamidoxanthons* mit verdünnter Salzsäure auf 230 bis 260° wurde der Stickstoff eliminirt und ein dem Euxanthon ähnlicher Körper erhalten. Derselbe sublimirt in hellgelben Nadeln, schmilzt bei 229° und löst sich mit gelber Farbe in Alkalien. Auffallender Weise wurden Zahlen erhalten, die denen eines

Monoxyxanthons entsprechen. Analyse A entspricht dem durch Salzsäure aus alkalischer Lösung gefällten Product und B dem sublimirten.

	Berechnet für $C_{13}H_7O_2 \cdot OH$	Gefunden	
		A.	B.
C	73,58	72,28	73,48
H	3,77	3,93	3,71.

Leider war auch bei der Gewinnung dieses Oxyxanthons die Ausbeute eine sehr geringe und eine genauere Untersuchung unmöglich. Da es aus α -Diamidoxanthon erhalten wurde, so kann man es zum Unterschied von dem Metaoxyxanthon vorläufig als α -Oxyxanthon bezeichnen.

VI. Oxyxanthon (meta),

Von den vier möglichen Oxyxanthonen ist außer dem eben erwähnten bisher nur eins bekannt. Es ist dies die Verbindung, welche Michael*) durch Erhitzen von Salicylsäure und Resorcin mit Chlorzink erhalten und als Salicylresorcinäther bezeichnet hat. Es wurde zur Darstellung genau nach den Angaben von Michael verfahren und auf eine Temperatur von 160 bis 170° erhitzt. Die Ausbeute war immer eine geringe. Aus 20 g Salicylsäure und 20 g Resorcin wurden nur 2 g Oxyxanthon erhalten.

Nach der Bildungsweise kann die Hydroxylgruppe sich in der Stellung 3 oder 1 befinden :

Um zwischen diesen beiden Formeln zu entscheiden, habe ich die Darstellung des Oxyxanthons entsprechend der

*) American. Chem. Journal **5**, 91.

Euxanthonsynthese versucht. 6 g Salicylsäure und 5 g β -Resorcylsäure wurden mit 12 g Essigsäureanhydrid 4 Stunden am aufsteigenden Kühler in einer Retorte erwärmt und dann destillirt. Es geht zuerst Essigsäure und Anhydrid und dann ein gelb gefärbter Körper über. Da die Masse sich stark aufbläht, und das Oxyxanthon schwierig destillirt, so ist es zweckmäßig gegen Ende des Erhitzens, welches mit einer starken Flamme geschehen muß, die Retorte so zu stellen, daß der Hals fast senkrecht nach unten geneigt ist. Mit Natronlauge behandelt entstand das charakteristische, von Michael beschriebene, in kaltem Wasser fast unlösliche Natronsalz, und aus diesem wurde das bei 146° schmelzende Oxyxanthon erhalten. Obige Mengen der Ausgangsstoffe lieferten 1 g desselben. Um die Identität des so erhaltenen Oxyxanthons mit dem Salicylresorcinäther von Michael sicher festzustellen, wurde noch das Acetylderivat dargestellt und in farblosen, in kaltem Alkohol wenig löslichen Nadeln erhalten, welche bei 167° schmelzen. Es liegt also vollständige Uebereinstimmung der Eigenschaften vor. Das aus β -Resorcylsäure ($\text{CO}_2\text{H} : \text{OH} : \text{OH} = 1 : 2 : 4$) und Salicylsäure erhaltene Oxyxanthon muß das Hydroxyl in der Stellung 3 enthalten, also ist das bisher allein genauer bekannte Oxyxanthon ein Metaderivat.

Das Oxyxanthon verhält sich indifferent gegen *Hydroxylamin* und *Phenylhydrazin* wie das Xanthon und Euxanthon. Es wurde während 8 Stunden in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und kohlensaurem Natron auf dem Wasserbad erwärmt, ohne in eine stickstoffhaltige Verbindung übergeführt zu werden.

Beim Erhitzen mit *Zinkstaub* wird es wie Xanthon und Euxanthon reducirt. Die Ausbeute ist viel besser wie bei letzterem, aber weit entfernt von derjenigen, welche Xanthon liefert. Aus 1,5 g wurden 0,3 g rothgefärbtes Product erhalten. Durch nochmalige Destillation und Krystallisation aus

Alkohol werden wie beim Euxanthon Blättchen erhalten, die bei 98 bis 99° schmelzen und auch bei der Analyse etwas zu viel Kohlenstoff geben.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{O}$ $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$	
C	85,71	86,40
H	5,49	5,65.

Der Schmelzpunkt des ganz reinen Diphenylenmethanoxyds aus Xanthon liegt bei 100,5°.

Das Oxyxanthon läßt sich durch vorsichtiges Schmelzen mit *Natronhydrat* bei 250 bis 270° in das von Michael beschriebene Trioxybenzophenon vom Schmelzpunkt 133° verwandeln. Letzteres hat demnach folgende Constitution

Bei dieser Umwandlung des Oxyxanthons tritt aber leichter wie bei Euxanthon ein weiteres Zerfallen ein, und zwar, wie Michael schon angab, in Salicylsäure und Resorcin.

Obiges Trioxybenzophenon (Salicylresorcin) stellt man daher besser nach der Methode von Michael direct aus Salicylsäure und Resorcin dar. Es war von Interesse zu versuchen, wie sich dasselbe gegen Phenylhydrazin verhalte. Bei mehrstündigem Erhitzen mit diesem Reagens auf 120° wurde ein stickstoffhaltiges Derivat erhalten, welches aus Alkohol kry- stallisirt bei der Analyse folgenden Werth gab :

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \rangle \text{C}=\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5$ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$	
N	11,3	11,9.

VII. Euxanthon und Euxanthonsäure.

Darstellung des Euxanthons. — Will man die Gewinnung des Euxanthons mit derjenigen der Glykuronsäure ver-

einigen, so wählt man, wenn es sich vor Allem um gute Ausbeute der letzteren handelt, das rohe Indischgelb, verwandelt es zuerst nach obigen Angaben in Euxanthinsäure und zerlegt dann diese durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure nach Spiegel oder besser mit Wasser nach der Vorschrift von Thierfelder*). In letzterem Fall muß aber das erhaltene Euxanthon zum Entfernen unzersetzter Euxanthinsäure mit kohlsaurem Ammoniak behandelt werden. Handelt es sich aber in erster Linie oder ausschließlich um Euxanthondarstellung, so wendet man jedenfalls am besten die billigste Sorte jaune indien (Marke G von Lefranc u. Co.) an. Ich hatte aus dieser früher 58 pC., bei einer anderen Probe im Durchschnitt 50 pC. Euxanthon erhalten, während das Piuri nur die Hälfte hiervon liefert.

Das jaune indien G wurde zuerst mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, und dann der Rückstand in feuchtem Zustand mit einer Lösung von kohlsaurem Ammoniak übergossen, gut mit derselben durchgerührt und von Neuem filtrirt. Das ungelöst gebliebene Euxanthon wird in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Salzsäure gefällt. Man erhält es so, wenn es sich um Darstellung von Derivaten handelt, hinreichend rein und in krystallinischem Zustand. Ich erhielt hierbei direct etwa 33 pC. Euxanthon. Die in Lösung gegangene bräunlich gefärbte Euxanthinsäure wird abfiltrirt und, wenn man die Glykuronsäure verloren geben will, direct nach dem Trocknen mit concentrirter Schwefelsäure übergossen. 5 Gewichtstheile der letzteren sind genügend; bei geringerer Menge derselben war die Ausbeute an Euxanthon weniger gut. Man läßt etwa eine Stunde stehen, fügt dann Wasser hinzu und wäscht aus. Bei reiner Euxanthinsäure erhielt ich fast die theoretische Ausbeute. Aus der braungefärbten

---

*) Zeitschrift f. physiol. Chemie 9, 391.

Euxanthinsäure ist auch das Euxanthon weniger schön, doch für weitere Versuche hinreichend rein. Jedenfalls ist es aber bequemer, das Euxanthon und nicht die Euxanthinsäure zu reinigen. Man kann es aus Alkohol umkrystallisiren oder auch zweckmäfsig in Natron oder Kali lösen und dann mit Kohlensäure fällen, von der man aber so viel einleiten mufs, dafs sich die sauren Carbonate bilden, da ja Euxanthon in den Carbonaten der Alkalien etwas löslich ist, aber nicht in Dicarbonaten. Aus diesem Grund mufs man auch letztere oder kohlensaures Ammonium zur Trennung des Euxanthons von der Euxanthinsäure anwenden.

Schmelzpunkt des Euxanthons. — Ebrard und ich hatten den Schmelzpunkt früher etwas zu niedrig (232°) angegeben. An Thermometern, deren Faden nicht ganz in's Bad taucht, findet man ihn, wie Bistrzycki u. Kostanecki, bei 236 bis 237° . Bei einem Thermometer, dessen Quecksilber vollkommen eintauchte, wurde 240° (Naphtalinsiedepunkt $= 218^{\circ}$) gefunden. Der corrigirte Schmelzpunkt liegt also bei 240° .

Verhalten des Euxanthons gegen Salpetersäure. — Erdmann erhielt beim Behandeln des Euxanthons mit Salpetersäure ein Trinitroderivat und dann die von ihm Oxypikrinsäure genannte Verbindung. H. de Blonay hat in meinem Laboratorium durch Behandeln des in Eisessig gelösten Euxanthons mit Salpetersäure ein Mononitroderivat dargestellt, dessen Beschreibung erst später erfolgen soll, um vorher festzustellen, in welchen der beiden Kerne die Nitrogruppe am leichtesten eintritt in denjenigen, der dem Resorcin oder dem Hydrochinon entspricht. Wahrscheinlich wohl in den ersteren. Erdmann's Oxypikrinsäure ist später als Styphninsäure aufgefafst worden, doch ist in der Literatur nirgends der Nachweis eines genauen Vergleichs dieses Trinitroderivats aus Euxanthon mit Trinitroresorcin enthalten.

Da Erdmann den Schmelzpunkt nicht angiebt, so schien es mir wichtig genauer festzustellen, ob seine Oxypikrinsäure wirklich Trinitroresorcin ist. Euxanthon wurde mit Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht übergossen, auf dem Wasserbad erwärmt und die Flüssigkeit ziemlich weit eingedampft. Aus Wasser krystallisirt wurden hellgelbe Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt bei 176° lag, also dem der Styphinsäure entspricht. Als charakteristisch für diese Säure gilt das Kaliumsalz, doch sind die Angaben in Betreff des Krystallwassers nicht übereinstimmend. Böttger und Will*) geben an, es enthalte kein Krystallwasser, fanden aber bei der Analyse nur 22,9 pC. Kalium. Nach Merz und Zetter**) hält das bei 120° getrocknete Salz $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser zurück, während es nach Lippmann und Fleissner***) bei dieser Temperatur wasserfrei erhalten wird. Ich habe daher zum Vergleich sowohl das Kaliumsalz des Trinitroresorcins aus Resorcin wie aus Euxanthon dargestellt und erhielt in beiden Fällen orangegelbe Nadeln, welche in Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen vollkommen übereinstimmten.

Aus der analytischen Untersuchung geht nun hervor, dafs dieses für Styphninsäure charakteristische Salz mit 1 Mol. H_2O krystallisirt, welches bei 100° nicht fortgeht, wodurch sich die Angaben von Böttger und Will erklären.

	Berechnet für $C_6H(NO_2)_3(OK)_2 + H_2O$	Gefunden		
		Böttger und Will	A.	B.
K	23,07	22,90	22,98	22,95.

Beim Erhitzen auf 120° entweicht aber das Krystallwasser vollkommen, und es stimmen darin meine Beobachtungen mit denen von Lippmann und Fleissner und nicht mit jenen von Merz und Zetter überein.

*) Diese Annalen **58**, 281.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12, 2038.

***) Monatshefte für Chemie **6**, 817.

	Berechnet	Gefunden					
		A.			B.		
H ₂ O	5,30	5,32	5,26	5,30	5,31	5,33.	

Das bei 120° getrocknete Salz entspricht der Formel C₆H(NO₂)₃(OK)₂.

	Berechnet	Gefunden	
		A.	B.
K	24,34	24,12	24,32.

Die Analysen A beziehen sich auf Styphninsäure aus Resorcin und die Analysen B auf solche aus Euxanthon. Endlich habe ich noch die Styphninsäure aus Euxanthon in das Silbersalz und dieses in den Aethyläther verwandelt. Es wurden fast farblose Blättchen erhalten, die bei 120,5° schmolzen und sich am Licht rasch braun färbten, also vollkommen dem von Stenhouse beschriebenen Diäthyläther des Trinitroresorcins entsprechen. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dafs aus Euxanthon Trinitroresorcin entsteht. In der Mutterlauge desselben wurden reichliche Mengen Oxalsäure vorgefunden.

Schmelzen des Euxanthons mit Kalihydrat. — Baeyer*) hatte früher beobachtet, dafs beim Schmelzen des Euxanthons mit Kali Hydrochinon auftritt. Es schien mir wichtig zu untersuchen, ob nicht neben demselben Resorcin oder Brenzcatechin gebildet wird, und zwar habe ich hierzu mit gleichem Resultat Kali oder Natron benutzt. Es wurden, um einen Versuch in Betreff der Ausbeute anzuführen, 5 g Euxanthon mit 20 g NaOH und wenig Wasser unter Umrühren mit directer Flamme erhitzt, bis die gelbe Färbung verschwunden war. Nach dem Ansäuern wurde mit Aether ausgeschüttelt, dieser mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, welche eine geringe Menge einer Säure entzog, behandelt und dann abdestillirt. Es wurden so 2,4 g fester Rückstand erhalten.

*) Diese Annalen **155**, 260.

Durch Krystallisation liefs sich Hydrochinon isoliren. Die in der Mutterlauge enthaltene Substanz lieferte neben den Reactionen des Hydrochinons diejenigen des Resorcins. Mit Eisenchlorid konnte sowohl das Auftreten von Chinhydrin wie des Resorcinchinons beobachtet werden. Beim Erhitzen mit Phtalsäure wurde Fluorescein erhalten, und vor Allem lieferte die Substanz mit Schwefelsäure und Natriumnitrit erwärmt, dann mit Ammoniak übersättigt und mit Fuselöl geschüttelt, die schöne, von Bindschedler beschriebene carmoisinroth gefärbte und zinnoberroth fluorescirende Lösung. Zum Vergleich habe ich diese Reactionen gleichzeitig mit Resorcin und Hydrochinon, jedes für sich und mit einem Gemisch derselben, ausgeführt und da ergibt sich zweifellos, dafs aus Euxanthon ein Gemenge von Hydrochinon und Resorcin entsteht. Ich habe eine Reihe von Versuchen angestellt, um Hydrochinon und Resorcin zu trennen und so auch letzteres rein zu erhalten, aber ohne Erfolg *), weshalb ich schliesslich, um ein Urtheil über die relativen Mengenverhältnisse beider Körper zu erhalten, die Fluoresceinbildung benutzte. Als Vorversuch wurden 1 g Resorcin und 1 g Hydrochinon mit 1,4 g Phtalsäureanhydrid während $2\frac{1}{2}$ Stunden auf 195 bis 200° erhitzt und

---

*) Da merkwürdiger Weise der Siedepunkt des Hydrochinons nirgends angegeben ist und möglicherweise durch Destillation eine Trennung bis zu einem gewissen Grade sich hätte bewerkstelligen lassen, so habe ich denselben gleichzeitig mit demjenigen der beiden Isomeren bestimmt, und zwar zum Theil auch aus dem Grund, um zu controliren, ob die Siedepunktsdifferenz zwischen Resorcin und Brenzcatechin so grofs ist wie angegeben. Barometerstand = 730 mm. Siedepunkt von Phtalsäureanhydrid bei diesem Druck nach Crafts zu 284° angenommen. Bei dem Quecksilberthermometer, welches ich benutzte, lagen alle Siedepunkte 1° tiefer.

Brenzcatechin = 245°   240 bis 245° (Wagner).

Resorcin   = 280°   276,5° (bei 759 mm Calderon).

Hydrochinon = 285°   —

dann zuerst mit Wasser ausgezogen. Diese wässrige Lösung wurde mit kohlensaurem Natron versetzt, dann mit Aether ausgeschüttelt und so 0,7 g ziemlich reines Hydrochinon zurückgewonnen. Der Rückstand mit Natronlösung ausgezogen, lieferte 1,6 g Fluoresceïn, also fast die theoretische Menge. In derselben Weise wurden dann 2 g des durch Schmelzen des Euxanthons mit Natronhydrat entstandenen Products behandelt und so 1,5 g Fluoresceïn und 0,4 bis 0,5 g Hydrochinon erhalten. Hieraus darf man wohl schließen, daß sich annähernd gleiche Mengen von Hydrochinon und Resorcin gebildet hatten.

Brenzcatechin, welches sich von seinen Isomeren durch essigsäures Blei trennen läßt, habe ich in dem Gemenge nicht vorgefunden.

Hiernach war es nun in hohem Grade wahrscheinlich, daß die beiden Hydroxyle in unsymmetrischer Weise in dem Euxanthon enthalten seien, das eine in Bezug auf das Sauerstoffatom in der Para- und das andere in der Metastellung. Das Euxanthon konnte darnach entweder das 2,6- oder das 2,8-Dioxyxanthon sein. Wie aus der schon in einer kurzen Notiz *) mitgetheilten Synthese hervorgeht, ist das Euxanthon als 2,6-Dioxyxanthon aufzufassen, da es aus Hydrochinoncarbonsäure und β -Resorcyssäure entsteht.

Synthese des Euxanthons.

Nach Bistrzycki und v. Kostanecki entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf β -Resorcyssäure und nachherige Destillation ein Ioeuxanthon; aus Hydrochinon-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1405.

carbonsäure bildet sich unter denselben Bedingungen nach Beobachtungen von Feer und mir kein Xanthonderivat, sondern wesentlich Diacetylhydrochinon. Bei den die Euxanthonsynthese betreffenden Versuchen habe ich daher einen Ueberschufs von Hydrochinoncarbonsäure genommen, um möglichst die Bildung von Isoeuxanthon zu vermeiden. Anfangs nahm ich die doppelte Menge derselben, doch gelingt die Synthese auch mit einem geringen Ueberschufs. Die Ausbeute an Euxanthon ist besser wie die des Isoeuxanthons aus Resorcylsäure allein, von dem nach den Versuchen der genannten Chemiker wie nach den meinigen nicht über 4 pCt. erhalten werden.

5 g β -Resorcylsäure und 6 g Hydrochinoncarbonsäure wurden mit 12 g Essigsäureanhydrid während 4 Stunden in einer kleinen Retorte am aufsteigenden Kühler bis zum Sieden erhitzt. Dann wurde das Product der Destillation unterworfen. Es destillirte Essigsäure und Anhydrid und enthielten die zuletzt übergegangenen Theile des Anhydrids schon etwas Euxanthon. Bei stärkerem Erhitzen sublimirte die Hauptmenge des Euxanthons, während in der Retorte viel Kohle zurückblieb. Wegen Aufschäumens muß vorsichtig erhitzt werden, und wurde die Retorte so gestellt, daß der Hals fast senkrecht nach unten geneigt war. Die zuletzt übergegangene Essigsäure wurde mit Natronlauge übersättigt und dann Kohlensäure eingeleitet. Die sublimirten Krystalle wurden mit Natronlösung erwärmt, um allenfalls gebildetes Diacetylexanthon zu zerlegen, und nach dem Filtriren, wobei eine geringe Menge nicht näher untersuchter Substanz zurückblieb, die Lösung mit Kohlensäure gesättigt und 12 Stunden stehen gelassen. Es wurde so 1 g ziemlich reinen Euxanthons erhalten. Bei Anwendung gleicher Gewichtsmengen Resorcylsäure und Hydrochinoncarbonsäure war die Ausbeute schlechter.

Die Identität der so erhaltenen Verbindung mit Euxanthon aus Indischgelb ergiebt sich aus der Analyse der aus Alkohol

krystallisirten Substanz und aus einem Vergleich der Eigenschaften.

	Berechnet	Gefunden
C	68,42	68,65
H	3,51	3,73.

Das künstliche Euxanthon zeigt dieselben Lösungsverhältnisse wie das natürliche und sublimirt in denselben schönen, stark gelb gefärbten Nadeln. Es schmilzt, sorgfältig gereinigt, bei 240° (cor.). Mit Wasser und Natriumamalgam mäßig erwärmt wird die gelbe Lösung nach und nach heller und Säuren fällen ein sich an der Luft rasch violett färbendes Product, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe löst, wie dies Wichelhaus und Salzmann für Euxanthon angegeben haben. Die beiden bekannten Isoeuxanthe geben wesentlich andere Färbungen. Dasjenige aus Resorcyssäure, 3,6-Dioxyxanthon, liefert mit Wasser und Natriumamalgam eine rothe Lösung, die sich nur langsam entfärbt, und das durch Salzsäure gefällte Product löst sich in Schwefelsäure mit gelber bis rothgelber Farbe. Das Isoeuxanthon aus Diphenylenketonoxyd bildet mit Natriumamalgam und Wasser eine gelbe, nach und nach heller werdende Lösung und ein Reductionsproduct, welches Schwefelsäure braungelb färbt. Aus künstlichem Euxanthon wurde ein bei 185° schmelzendes Diacetylderivat erhalten, welches vollkommen dem bekannten entspricht. Das Diacetyl-3,6-Isoeuxanthon, welches bisher nicht beschrieben ist, schmilzt bei 130°.

Nach diesen Beobachtungen scheint mir kein Zweifel darüber zu bestehen, daß das künstlich erhaltene Dioxyxanthon aus β -Resorcyssäure und Hydrochinoncarbonsäure mit dem Euxanthon aus Indischgelb identisch ist. Die aufgelöste Formel erklärt auch das Verhalten des Euxanthons gegen Kalihydrat; es entsteht zuerst die Euxanthonsäure, welche demnach ein Tetraoxybenzophenon von folgender Constitution ist :

Dieses zerfällt dann in Hydrochinon und Resorcin. Bei der energischen Einwirkung der Salpetersäure auf Euxanthon liefert der eine Kern Trinitroresorcin, während der dem Hydrochinon entsprechende wesentlich in Oxalsäure verwandelt wird.

Euxanthonsäure.

Die Euxanthonsäure habe ich wiederholt in meinem Laboratorium nach der Methode von Baeyer darstellen lassen und wurden folgende Bedingungen eingehalten. Euxanthon wurde mit der dreifachen Menge Kalihydrat und etwas Wasser im Oelbad erhitzt, wobei man die Temperatur nach und nach steigert. Bei 230 bis 240° fängt die Masse an sich roth zu färben und dünnflüssiger zu werden; man rührt gut um, während das Thermometer im Oelbad bis auf 260 bis 270° steigt und hält die Temperatur etwa 5 Minuten auf dieser Höhe. Dann wird erkalten gelassen, mit Wasser versetzt und mit Salzsäure oder Schwefelsäure übersättigt. Wenn nöthig, filtrirt man nach dem Erkalten von unverändertem Euxanthon und extrahirt die im Filtrat enthaltene Euxanthonsäure durch Aether. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser. Die Ausbeute ist eine gute. Die Euxanthonsäure schmilzt bei 200 bis 202° unter Wasserabspaltung und Bildung schöner Nadeln von Euxanthon.

Isoeuxanthone.

Es sind bisher sicher zwei Isomere des Euxanthons bekannt. Das erste hatte ich aus dem bei 260° schmelzenden Dinitroxanthon erhalten und ich will es daher, solange die Constitution nicht ganz sicher festgestellt ist, als β -Isoeuxanthon bezeichnen.

β-Isoeuxanthon (2,4-, 2,5- oder 2,7-).

Zur weiteren Characteristik dieser von mir früher beschriebenen Verbindung kann das *Diacetylderivat* dienen, welches durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° dargestellt wurde. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 175° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden	
C	65,38	65,12	65,00
H	3,84	4,06	3,95.

Wie in einer Arbeit von C. Arbenz angeführt werden wird, gelangt man zu diesem Isoeuxanthon auch von der Dinitrophenylsalicylsäure ausgehend. Dieselbe enthält nun sicher eine Nitrogruppe in Parastellung zum Hydroxyl der Salicylsäure, daraus folgt, dafs dieselbe die Stellung 2 im Xanthon einnehmen mufs; für die zweite Nitrogruppe bleibt die Wahl zwischen 4,5 oder 7. Die als *β*-Derivate des Xanthons bezeichneten Verbindungen besitzen demnach die Constitution 2,4-, 2,5- oder 2,7.

3,6-Isoeuxanthon.

Der Entstehung nach enthält das von Bistrzycki und v. Kostanecki dargestellte Isoeuxanthon die beiden Hydroxyle in Parastellung und ist es als 3,6-Isoeuxanthon zu bezeichnen.

Zur Darstellung desselben habe ich etwas weniger Essigsäureanhydrid wie die genannten Chemiker benutzt, und zwar 1 Theil für einen Theil Resorcyssäure und habe ich das durch 8 stündiges Erhitzen am aufsteigenden Kühler erhaltene Product aus derselben Retorte destillirt, in der die erste Einwirkung vorgenommen wurde. Zur Reinigung wurde, wie bei der Euxanthonsynthese, das übergegangene Product mit

Natron gekocht, und dann das Isoeuxanthon mit Kohlensäure gefällt. Es bleibt eine geringe Menge einer gelben, in Natron unlöslichen Verbindung zurück. Ich erhielt reichlich 4 pC. Ausbeute. Den corrigirten Schmelzpunkt fand ich bei 245 bis 246°; die genannten Chemiker fanden ihn bei 243°. Auch sonst kann ich alle Angaben derselben bestätigen.

Zum Vergleich mit Euxanthon habe ich noch das *Acetyl-derivat* durch Erhitzen des Isoeuxanthon's mit 1½ Th. Essigsäureanhydrid und ¾ Th. Natriumacetat auf 150° dargestellt. Es bildet sich eine farblose, undeutlich krystallisirte Verbindung, die bei 124 bis 130° schmilzt.

	Berechnet für $C_{18}H_6O_2(OCH_3CO)_2$	Gefunden
C	65,38	65,43
H	3,84	3,85.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird das Isoeuxanthon in eine Isoeuxanthon'säure verwandelt; dieselbe wurde genau so dargestellt, wie oben für die Euxanthon'säure angegeben. Sie ist reichlich in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich. Sie schmilzt gegen 200°, wobei sie unter Wasserverlust wieder in Isoeuxanthon übergeht. Der Analyse nach enthält die lufttrockene Substanz 1 Mol. H₂O.

	Berechnet für $C_{18}H_{10}O_5 + H_2O$	Gefunden
C	59,09	59,13
H	4,56	4,20.

Da aus Phenolphthalein durch Schmelzen mit Kalihydrat Dioxybenzophenon entsteht, so lag die Möglichkeit vor, dafs aus Fluorescein obige Isoeuxanthon'säure neben der von Baeyer aufgefundenen und als Monoresorcinphthalein bezeichneten Substanz sich bilde. Es hatte sich aber nur letztere erhalten lassen und kein Körper, der beim Erhitzen in Isoeuxanthon übergeht.

IX. Uebersicht der bekannten Xanthonderivate.

	Schmelzpunkt	Constitution
Bromxanthon	125 bis 129°	3 (?)
Dibromxanthon	212°	3,6
Tribromxanthon *)	197°	—
α -Dinitroxanthon	190°	—
β -Dinitroxanthon	260°	2,4-, 2,5- oder 2,7
α -Diamidoxanthon	209°	—
β -Diamidoxanthon	noch nicht bei 300°	2,4-, 2,5- oder 2,7
Disulfosäure **)	—	—
α -Oxyxanthon	229°	—
m-Oxyxanthon	146°	3
Euxanthon	240°	2,6
3-6-Isoeuxanthon	245 bis 246°	3,6
β -Isoeuxanthon	höher wie 330°	2,4-, 2,5- oder 2,7
Tetraoxyxanthon ***) (Anhydro-pyrogalloketon)	hohe Temperatur	3,4,5,6
Methylxanthon †)	105°	2
Dimethylxanthon ††)	143°	2,7
Isobutylxanthon †††)	158°	2.

Diesen Derivaten des Xanthons reihen sich die beiden aus den Salicylsäurenaphthyläthern entstehenden Phenylennaphthylenketonoxyde an, welche demnächst in der Abhandlung von E. Phomina besprochen werden. Ich schlage für dieselben den Namen Phenonaphtoxanthon vor. Die Bezeichnung Naphtoxanthon würde den Dinaphtylenketonoxyden *) zukommen.

*) C. Arbenz, über Phenylsalicylsäure, demnächst erscheinend.

) Graebe und Ebrard, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15, 1679 und A. G. Perkin, Journal of the Chem. Soc. **13**, 192.

***) Buchka, diese Annalen **209**, 270.

†) E. Phomina, demnächst erscheinend.

††) Bistrzycki und v. Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1988.

†††) L. v. Dobrzycki, Journ. f. prakt. Chemie **36**, 397.

*) G. Bender, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2266.