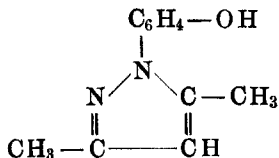


welche mit Kali verschmolzen das (1)-Phenol-(3—5)-Dimethylpyrazol



liefert. Analoge Sulfosäuren und Phenolpyrazole wurden noch aus Benzoylacetone, Formylacetone und Acetonoxalsäure dargestellt und soll später über diese Verbindungen eingehender berichtet werden.

### 310. St. v. Kostanecki und B. Nessler: Synthesen von Oxyxanthonen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

Nachdem der Eine von uns bei seinen Arbeiten über das Gentisin, welche in den Sitzungsberichten der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien erscheinen werden, im Gentisein eine Substanz gefunden hat, welche sich als ein Trioxyxanthon charakterisirt und eine Reihe von Eigenschaften mit einigen in der Natur vorkommenden, gelben Farbstoffen theilt, erschien es uns wünschenswerth, nach einer Darstellungsweise neuer Oxyxanthone zu suchen, um diese so interessante Körperklasse näher kennen zu lernen.

Eine Andeutung zur Lösung dieser Aufgabe bot uns die Beobachtung, dass sowohl die Orsellinsäure als auch die Paraorsellinsäure beim Destilliren mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid dasselbe Oxymethylxanthon liefern. Dasselbe erwies sich als identisch mit dem von Michael beschriebenen Salicylorcinäther. Die Reaction konnte nur so gedeutet werden, dass die Carboxylgruppe beider Carbonsäuren abgespalten und das gebildete Orcin mit der Salicylsäure zum Oxymethylxanthon condensirt wurde.

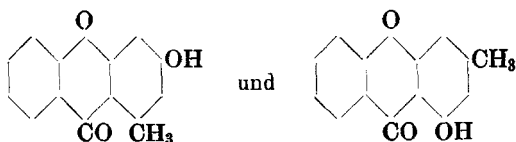
Ein mit Orcin ausgeführter Versuch bestätigte diese Annahme. Wir konnten die Bildung des von Michael<sup>1)</sup> beschriebenen Oxymethylxanthon leicht nachweisen. Dasselbe besass den richtigen Schmelzpunkt 140°, lieferte das charakteristische, schwer lösliche, gelbe Natriumsalz und gab eine Acetylverbindung, welche weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 152° bildete.

<sup>1)</sup> American chem. Journ. 5, 95.

Dieses Oxymethylxanthon ist jedoch nicht das einzige Product der Reaction. Es ist uns gelungen, aus dem Reactionsproducte noch eine zweite Verbindung in reinem Zustande zu isoliren, welche sich wie ein isomeres Oxymethylxanthon verhält.

Wir nennen dasselbe  $\beta$ -Oxymethylxanthon zum Unterschiede von dem ersteren, das als  $\alpha$ -Oxymethylxanthon bezeichnet werden mag.

Den beiden Verbindungen kommen die Formeln zu:



Es lässt sich jedoch nicht angeben, welche dieser Formeln das  $\alpha$ - und welche das  $\beta$ -Oxymethylxanthon vorstellt.

$\beta$ -Oxymethylxanthon,  $C_{13}H_6O_2(OH)(CH_3)$ .

Dieser Körper ist im Gegensatz zu seinem Isomeren in Alkali leicht löslich. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei  $285^{\circ}$  schmelzenden Nadeln, die sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen. Die Analyse zeigte, dass er die Zusammensetzung eines Oxymethylxanthon's besitzt:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$
C	74.36	74.33 pCt.
H	4.68	4.42 »

Auch in dem bei Anwendung der Orcincarbonsäuren gewonnenen Reactionsproducte liess sich ein hoch schmelzender, in Alkali leicht löslicher Körper nachweisen, der höchst wahrscheinlich identisch mit dem obigen ist.

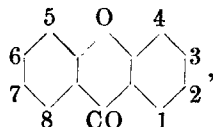
Die Destillation des Resorcins mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid ergab gleichfalls Oxyxanthere, von denen der grösste Theil das von Michael zuerst erhaltene, sogenannte *m*-Oxyxanthon war. Neben diesem  $\alpha$ -Oxyxanthon bildet sich noch ein hochschmelzender Körper, der in Alkali mit gelber Farbe leicht löslich ist und wahrscheinlich ein Analogon zu dem  $\beta$ -Oxymethylxanthon ist. Bisher haben wir jedoch nur das erstere ( $\alpha$ -)Oxyxanthon in völlig reinem Zustande erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_8O_3$
C	73.49	73.58 pCt.
H	3.95	3.77 »

Sein Schmelzpunkt lag, wie Michael ihn angiebt, bei 146°. Die Acetylverbindung bildete weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 167°.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_7O_2(CO_2CH_3)$
C	70.44	70.86 pCt.
H	4.21	3.93 »

Benutzt man für die Xanthoderivate das von Graebe vorgeschlagene Schema:



so kann das  $\alpha$ -Oxyxanthon seiner Bildungsweise nach das Hydroxyl entweder an den Stellen 1 oder 3 besitzen. Auf Grund der Thatsache, dass es bei der Destillation von Resorcincarbonsäure (1, 3, 4) mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid entsteht, sprach es Graebe als 3-Oxyxanthon an. Diese Ansicht kann nun nicht mehr als sicher bewiesen gelten, da, wie oben gezeigt,  $\alpha$ -Oxyxanthon auch bei Anwendung des Resorcins statt seiner Carbonsäure als Hauptproduct auftritt<sup>1)</sup>.

### 1. 3-Isoeuxanthon, $C_{13}H_6O_2(OH)_2$ .

Durch Paarung des Phloroglucins mit Salicylsäure war die Bildung eines neuen Isoeuxanthons zu erwarten. Der Versuch ergab in der That den gesuchten Körper; jedoch ist derselbe nicht das einzige Product der Reaction. Durch verdünntes Alkali lässt sich vielmehr das Destillat in zwei Theile zerlegen, von denen der in Alkali lösliche Theil sich bei der Analyse als Isoeuxanthon erwies.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_6O_4$
C	68.80	68.42 pCt.
H	4.20	3.51 »

Das 1. 3-Isoeuxanthon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in sehr schwach gelblich gefärbten Nadeln, welche bei 247° schmelzen. Es löst sich in Alkalien mit gelber Farbe auf. Beizen färbt es nicht an.

Der in Alkali unlösliche, gelb gefärbte Theil des Reactionsproductes ist das Natriumsalz eines Körpers, der in Alkohol fast unlöslich, in Eisessig schwer löslich ist. Mit der Untersuchung dieses Körpers, der ein ganz ähnliches Natriumsalz wie das  $\alpha$ -Oxyxanthon und das  $\alpha$ -Oxy-

<sup>1)</sup> Dasselbe gilt auch für die Constitution des von Bistrzycki und v. Kostanekci dargestellten Isoeuxanthons (diese Berichte XVIII, 1983). Seiner Bildungsweise nach kann es das 3.6- oder das 1.6-Dioxyxanthon sein

methylxanthon liefert, sind wir beschäftigt. Es erscheint nicht unmöglich, dass hier ein Oxydixanthon vorliegt. Auch sind im hiesigen Laboratorium Versuche im Gange, um die Salicylsäure mit anderen Phenolen und phenolartigen Körpern zu Xanthonderivaten zu paaren. Wir haben bereits festgestellt, dass aus Salicylsäure und Hydrochinon ein gelber Körper entsteht, der seinen Eigenschaften nach als ein Oxyxanthon angesprochen werden kann. Mit den beiden Naphtolen erhielt Hr. P. Bener Pheno-Naphtoxanthere. Ferner hat Hr. Bener constatirt, dass man bei dieser Synthese die Salicylsäure durch die  $\alpha$ -Naphtolcarbonsäure und die  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure (Schmp. 156°) ersetzen kann. Diese Säuren geben z. B. mit Resorcin Oxyphenonaphtoxanthere, welche ebenfalls sehr charakteristische, gelbe Natriumsalze liefern.

Bern. Universitätslaboratorium.

### 311. Eug. Bamberger: Ueber »alicyclische Homologie«.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften  
[zu München.]

(Eingegangen am 3. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Ich habe kürzlich die Ansicht geäußert, dass vollständig hydrirte Ringsysteme <sup>1)</sup> — unabhängig von der Zahl und Natur der ringbildenden Elemente — die Functionen kettenförmiger Kohlenstoffsysteme besitzen, mit anderen Worten alicyclisch sind.

Demgemäss sollte z. B. Dihydroindol — ebenso wie Tetrahydrochinolin — functionell ein alkylirtes Anilin sein; beide sollten sich — obwohl von grundverschiedenen Muttersubstanzen derivirend — trotz der ungleichen Spannweite ihrer Ringe ebenso gleichartig verhalten wie etwa Methyl- und Aethylanilin.

Dihydroindol selbst ist nicht bekannt und dürfte auch schwer zugänglich sein. Es wurde daher das homologe Dihydromethylketol zum Gegenstand der Parallele mit Tetrahydrochinolin gewählt.

Ich erwartete in diesen Basen »wahre« Homologe des Dihydroindols zu finden, welche sich nur insofern von einander unterscheiden, als Hydrochinolin aus dem hydrirten Indol durch Ver-

<sup>1)</sup> Es ist nur von fünf- und sechsgliedrigen die Rede. Diese Berichte XXIV, 1758.