Die Formaldehydverbindung des Hydroresorcins;

von D. Vorländer und F. Kalkow.

Methylenbishydroresorcin.

Die Formaldehydverbindung des Hydroresorcins, das Methylenbishydroresorcin¹⁾,

kann man leicht in grösseren Mengen aus Resorcin darstellen:

In einem geräumigen Rundkolben löst man 50 g Resorcin und 50 g Natriumbicarbonat in einem halben Liter Wasser und erhitzt die Lösung unter beständigem Einleiten von Kohlensäure am Rückflusskühler zum Sieden. Man giebt nun in drei bis vier Portionen 2,5 kg zwei- bis dreiprocentiges Natriumamalgam hinzu und erhält die Lösung, welche farblos bis schwach gelb aussehen muss, circa 15 Stunden im Kochen. Von vier zu vier Stunden setzt man etwa 50 ccm heisses Wasser hinzu. Unter fortgesetztem Einleiten von Kohlensäure lässt man den Kolben erkalten, kühlt mit Eis und trennt die Flüssigkeit von Quecksilber und auskrystallisirtem Natriumbicarbonat. Letzteres wird auf einer Filterplatte wiederholt mit Eiswasser gewaschen. Der Flüssigkeit entzieht man das unveränderte Resorcin mit Aether im Extractionsapparate Hagemann's, bis der von circa 50 ccm des ätherischen Auszuges bleibende Rückstand kaum noch mit Eisenchlorid reagirt.

Die alkalische, Hydroresorcin enthaltende Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure — gleiche Volumen concentrirter Säure und

¹⁾ Merling, diese Annalen **278**, 30 Anm.; Vorländer, ebenda **294**, 271; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1802; F. Kalkow, Inaug.-Dissert. Halle a. S. 1897, ebenda siehe die Einzelheiten der Analysen.

Wasser — bis zur Methylorangefärbung angesäuert. Hierbei trübt sich die Lösung in Folge einer harzigen Fällung. Um das Harz filtriren zu können, muss man den noch im Wasser befindlichen Aether durch Einblasen von Luft entfernen.

Zu der so erhaltenen klaren Flüssigkeit fügt man circa 25 ccm Formaldehydlösung (Formalin 35 pC.). Nach 24 Stunden hat sich ein gelblicher Niederschlag von rohem Methylenbishydroresorcin abgeschieden, der abgesaugt und lufttrocken circa 25 g wiegt. Aus dem Filtrat fällt nach einiger Zeit noch eine kleine Menge der Verbindung, 2—2,5 g, aus.

Zu vielen Versuchen ist dies Rohproduct direct verwendbar, zu anderen genügt ein einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol. Durch wiederholtes Umkrystallisiren gewinnt man blendend weisse Krystalle, mitunter grosse Tafeln oder Prismen. Schmelzpunkt 132° .

Zumeist zeigen sich beim Krystallisiren aus Weingeist Wachstumsformen, aus Täfelchen (76°) zusammengesetzte Krystallreihen, welche einander rechtwinkelig schneiden. An grösseren Tafeln wurde unter dem Mikroskop beobachtet: 83° , 108° , 135° . Auslöschung gerade.

Das Methylenbishydroresorcin löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, wenig in Petroläther und kochendem Wasser. Es wird von kohlensaurem Natrium leicht aufgenommen und umgekehrt durch Einleiten von Kohlensäure aus der Lösung des Natriumsalzes theilweise gefällt. Die sauer reagirende alkoholische oder wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braun. Beim Titriren (Phenolphthalein) verhält es sich wie eine einbasische Säure.

Aequivalentgewicht:	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{13}H_{16}O_4$	I.	II.
	236	235	230

Natriumsalz des Methylenbishydroresorcins,

Das Methylenbishydroresorcin ist nicht im Stande Natriumcarbonat vollständig zu zerlegen. Trägt man die Säure in Soda-lösung ein, so löst sie sich anfangs leicht schon in der Kälte,

später beim Erwärmen. Die Flüssigkeit bleibt aber dauernd stark alkalisch, trotz eines Ueberschusses an Säure, welche sich in der kochenden concentrirten Salzlösung in grosser Menge auflöst und beim Erkalten *unverändert* auskrystallisirt. Die Verbindung verliert demnach in Gegenwart ihres Natriumsalzes die sauren Eigenschaften soweit, dass sie Soda nicht zu neutralisiren vermag. Leitfähigkeitsbestimmungen sind wegen der Schwerlöslichkeit in Wasser nicht ausführbar; man darf jedoch annehmen, dass die Formaldehydverbindung des Hydroresorcins eine viel schwächere Säure ist, als das Hydroresorcin²⁾.

Ein neutral reagirendes Natriumsalz gewinnt man durch Neutralisation einer alkoholischen Lösung des Methylenbishydroresorcins mit kohlensäurefreier Natronlauge. Beim Abdunsten der Salzlösung krystallisirt das Natriumsalz in Prismen aus. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, weniger in Soda-lösung und alkoholischem Natriumäthylat. Das Salz enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welches zum Theil im Vacuum neben concentrirter Schwefelsäure, vollständig erst bei 90° bis 100° entweicht.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{15}O_4Na + 2H_2O$	
H ₂ O	12,24	12,03
Na	7,82	7,82
	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{15}O_4Na$	
Na	8,91	8,72

²⁾ v. Schilling und Vorländer, diese Annalen **308**, 191.

Anhydrid des Methylenbishydroresorcins.*Oktohydroxanthendion,*

3 g Methylenbishydroresorcin werden mit 12 ccm Essigsäureanhydrid vier Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Anhydrid des Methylenbishydroresorcins fällt auf Zusatz von Wasser als gelbbrauner Niederschlag aus. Es wird mit überschüssiger Sodalösung verrieben, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt, wobei es die Gestalt flacher, farbloser Prismen erhält. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, etwas in Aether, weniger in kaltem Wasser. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure fluorescirt nicht. Schmelzpunkt 163° . Von Natronlauge wird es nicht aufgenommen, die alkoholische oder wässrige Lösung reagirt neutral und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	71,55	71,52	71,73
H	6,41	6,53	6,80

Molekulargewicht in Naphtalinlösung:

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_3$	Gefunden	
		I.	II.
	218	221	227

Das Hydroxanthendion verwandelt sich bei vierstündigem Erhitzen mit Wasser im Einschlussrohre auf 130° in Methylenbishydroresorcin zurück, welches in Natriumcarbonat gelöst, mit Schwefelsäure ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Es reagirt mit Eisenchlorid und schmilzt bei 132° .

Aequivalentgewicht:	Berechnet	Gefunden
	236	236

Ein Theil des Anhydrids bleibt unverändert, ein anderer verwandelt sich, besonders bei allzulänglichem Erhitzen mit Wasser, in harzige Substanzen.

Oxim. 2 g Hydroxanthendion und 2 g salzsaures Hydroxylamin werden in 25 ccm Alkohol gelöst und eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich aus der klaren Lösung ein gelber Niederschlag aus, der aus dem salzsauren Salz des Oxims besteht. Derselbe wird mit warmem Wasser verrieben und filtrirt; aus dem Filtrat fällt kohlensaures Natrium das Oxim mikrokrySTALLINISCH aus; Ausbeute 1,8 g; Schmelzpunkt circa 300°. Das Oxim ist in Eisessig löslich, dagegen kaum in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform und Aether. Aus seiner Lösung in verdünnter Salzsäure wird es durch kohlensaures Natrium gefällt, aus der Lösung in Natronlauge durch verdünnte Essigsäure. Schwer löslich ist es in rauchender Chlorwasserstoffsäure und beim Kochen hiermit spaltet sich Hydroxylamin ab. Die Analysen führen zu der Formel $C_{13}H_{17}N_3O_3$, d. h. $C_{13}H_{14}O_3 + 3NH_2OH - 3H_2O$.

	Berechnet für $C_{13}H_{17}N_3O_3$	Gefunden
C	59.30	58,88
H	6,46	6,74
N	15.96	15,99

Auch das *Methylenbishydroresorcin* reagirt leicht mit freiem oder salzsaurem Hydroxylamin. Das entstandene Product war anscheinend nicht einheitlich; dem Stickstoffgehalt nach sind drei Moleküle Hydroxylamin in die Verbindung eingetreten.

Methylenbishydroresorcin und Ammoniak.*Dekahydroacridindion,*

Das Hydroacridindion bildet sich beim Stehenlassen von concentrirtem, alkoholischem oder wässrigem Ammoniak mit Methylenbishydroresorcin langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen auf 100° im geschlossenen Gefäss. Man erhält eine gelbe, grün fluorescirende Lösung neben büschelförmig gruppirten Nadeln.

Um die Verbindung in grösserer Menge darzustellen, benutzten wir Druckflaschen, die mit je 15 g rohem Methylenbishydroresorcin und 150—200 ccm concentrirtem alkoholischem Ammoniak beschickt, acht Stunden im Wasserbade erhitzt wurden. Aus 15 g Ausgangsmaterial erhält man circa 11 g.

Dieselbe Verbindung bildet sich in gleicher Weise aus dem Hydroxanthendion. Sie krystallisirt aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln und schmilzt unter Zersetzung oberhalb 300°. In Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Aether ist sie wenig löslich, in letzterem mit blauer Fluorescenz; schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in heissem Eisessig. Die Lösung in Wasser ist schwach gelb gefärbt und fluorescirt blaugrün. In verdünnter Salzsäure ist die Verbindung mit intensiv gelber Farbe aber ohne Fluorescenz löslich. Aus dieser Lösung wird sie durch Natriumcarbonat gefällt, wobei die Lösung sich heller färbt und mit beginnender alkalischer Reaction grün fluorescirt. Durch Kochsalz und andere Salze lässt sie sich aus der sauren Lösung zum Theil niederschlagen. Stark fluorescirend sind die Lösungen in Natronlauge und concentrirter Schwefelsäure. Mit Pikrinsäure, Chromsäure und Platinchlorid erhält man keine Fällungen.

	Berechnet für $C_{13}H_{15}NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	71,88	71,48	71,55
H	6,91	7,16	7,49
N	6,45	6,37	6,64

Ueberführung des Dekahydroacridindions in Acridin.

Ein Gemisch von 5 g Hydroacridindion und etwa 400 g Zinkstaub werden im Wasserstoffstrome zur Rothgluth erhitzt. Es gehen zunächst dichte Nebel über, die sich in der Vorlage zum Theil als feiner, gelber Beschlag condensiren, theils durch das Kühlrohr entweichen und stark zum Niesen reizen. Dann verdichtet sich ein gelbbraunes, in der Vorlage krystallinisch erstarrendes Destillat. Zur Reinigung wird die Lösung desselben in verdünnter Salzsäure von nicht basischen Bestandtheilen filtrirt und mit kohlensaurem Natron ausgefällt. Das ausfallende, noch unreine Acridin³⁾ löst man in Alkohol und verwandelt es durch Fällung mit alkoholischer Pikrinsäure in das schwerlösliche Pikrat, welches sich aus kochendem absoluten Alkohol in kleinen Nadeln ausscheidet⁴⁾. 4 g Substanz lieferten 2 g Pikrat.

Aus dem Pikrat gewinnt man durch Zerlegung mit Ammoniak und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser reines Acridin, welches bei 106° schmilzt und sublimirbar ist. Die schwach alkalisch reagirende Base zeigt alle dem Acridin zugeschriebenen Eigenschaften:

grün-blaue Fluorescenz der Lösungen,
gelbe Niederschläge mit Chromsäure, Oxalsäure, Quecksilberchlorid,
Gold- und Platinchlorid,
schwarzbraune Fällung mit Jod in Jodkalium,
beständig gegen Permanganatlösung und ammoniakalische Silberlösung, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Das Quecksilberdoppelsalz schmilzt oberhalb 230°. (Unterschied von Phenanthridin nach Pictet.)

³⁾ Das rohe Destillat enthält wahrscheinlich neben Acridin auch Hydroacridin, denn es reducirt ammoniakalische Silberlösung.

⁴⁾ Anschütz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 438.

Aus 5 g Hydroacridindion erhielten wir bei einem anderen Versuche 3,4 g der aus kochendem Wasser in langen Nadeln krystallisirenden Verbindung mit Platinchlorid⁵⁾.

	Berechnet für (C ₁₃ H ₉ N.HCl) ₂ PtCl ₄	Gefunden
Pt	25,39	25,11

Oktahydroacridindion,

Man löst Dekahydroacridindion in verdünnter Salzsäure und bringt unter guter Kühlung mit Eis tropfenweise *Natriumnitritlösung* hinzu, bis eine Probe der anfangs stark gelb gefärbten, dann heller werdenden Lösung beim Uebersättigen mit Ammoniak nicht mehr fluorescirt. Alsdann wird die Flüssigkeit mit eiskalter Natronlauge rasch alkalisch gemacht und sofort mit Aether ausgezogen, und zwar muss dies sofort geschehen, denn wenn man die Flüssigkeit stehen lässt, so färbt sie sich braun und der Aether nimmt nur harzige Producte auf. Beim Abdunsten des Aethers bleibt ein kaum gefärbter, in Nadeln krystallisirender Körper zurück. Derselbe wird in wenig Benzol gelöst und mit Petroläther fractionirt gefällt; die ersten Fällungen entfernt man; beim Abkühlen in einer Kältemischung entstehen weisse Nadeln. Schmelzp. 140—142°.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₃ NO ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	72,56	72,80	72,58	71,71
H	6,05	6,31	6,89	6,66
N	6,51	6,79	—	—

Die Verbindung ergibt bei der Zinkstaubdestillation *Acridin*. Sie hat basische Eigenschaften, löst sich sehr leicht in ver-

⁵⁾ Bernthsen, diese Annalen **224**, 5.

dünnter Salzsäure und reducirt in der Hitze ammoniakalische Silberlösung. Sie ist löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Alkohol, reichlich auch in Wasser und krystallisirt daraus in Nadeln. Die Lösungen fluoresciren nicht und geben keine Fällung mit Pikrinsäure, Oxalsäure, Chromsäure, Platin- und Quecksilberchlorid.

Monoxim. Die Base reagirt leicht mit freiem Hydroxylamin. Beim Erwärmen der in Alkohol und Wasser gelösten Mischung fällt nach kurzer Zeit ein Niederschlag aus. Derselbe ist in Natronlauge löslich und wird durch Essigsäure gefällt, löst sich andererseits in Salzsäure und ist hieraus mit Natriumcarbonat fällbar. Das Oxim bräunt sich beim Erhitzen oberhalb 200° und schmilzt unter Zersetzung und Gasentwicklung gegen 250°. In Alkohol, Benzol und Wasser löst es sich schwer, leichter in kochendem Eisessig.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{14}O_2N_2$	
N	12,17	12,37

Eine ähnliche, wenn nicht die gleiche *Ketonbase*, bildet sich bei der *trocknen Destillation des Dekahydroacridindions*. Beim Erhitzen in einer kleinen Retorte schmilzt es unter Gasentwicklung und oberhalb 360° geht anfangs ein hellgelbes, später ein dunkleres Oel über. In der Retorte bleibt ein braunes Harz, das sich bei stärkerem Erhitzen zersetzt. Während der Destillation entwickelt sich Kohlensäure und Ammoniak. Das hellgelbe Oel erstarrt in der Vorlage rasch krystallinisch, löst sich in Salzsäure und fällt auf Zusatz von Ammoniak zum Theil wieder aus. Aus kochendem Wasser oder aus einer Mischung von Benzol oder Petroläther krystallisirt das Product in flachen Nadeln und schmilzt bei 144°.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{13}NO_2$	
C	72,56	72,93
H	6,05	6,24
N	6,51	6,38

Das *salzsaure Salz der Base* entsteht beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die absolut ätherische Lösung der Base. Es fällt als weisses Pulver aus, ist nicht hygroskopisch, indessen leicht löslich in Wasser und krystallisirt beim Abdunsten in Büscheln farbloser Nadeln.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{13}NO_2.HCl$	
HCl	15,01	14,69

Das *Monoxim* ist, wie das oben beschriebene, in Alkohol und Wasser schwer löslich. Es schmilzt gegen 280° nach vorhergehender Braunfärbung und Zersetzung.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{13}H_{14}N_2O_2$	I.	II.
C	67,82	68,41	67,50
H	6,09	6,21	6,32
N	12,16	12,19	12,01

Spaltung des Methylenbishydroresorcins.

Ketonsäuren, $C_{13}H_{18}O_5$.

Man erhält zwei verschiedene zweibasische Säuren von der Zusammensetzung $C_{13}H_{18}O_5$ aus Methylenbishydroresorcin, je nachdem Alkalilauge kochend oder bei Zimmertemperatur zur Einwirkung kommt.

I. *Spaltung des Methylenbishydroresorcins mit kochendem Barytwasser.* 30 g Formaldehydverbindung werden mit 180 g krystallisiertem Baryumhydroxyd und 750 ccm Wasser am Rückflusskühler 20 Stunden erhitzt. Aus der gelben, siedend heissen Flüssigkeit wird der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt. Man saugt den kohlensauren Baryt ab, wäscht mit heissem Wasser und dampft das Filtrat ein, wobei das Baryumsalz der Säure $C_{13}H_{18}O_5$ zurückbleibt. Die Lösung des Salzes in verdünnter Salzsäure wird mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein hellgelber Syrup, welcher allmählich strahlig-krystallinisch erstarrt. Das Gewicht der im Vacuum getrockneten Säure betrug 26 g.

Bei einem anderen Versuche erhielten wir aus 80 g Methylendiohydroresorcin 109 g Baryumsalz. Die beim langsamen Abdunsten der ätherischen Lösung in Blättern krystallisierende Säure schmilzt bei etwa 77°. Sie ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Aceton und Eisessig, löslich in Wasser und etwas in Benzol, kaum in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Ihre wässrige Lösung entfärbt alkalische Permanganatlösung momentan; auf Zusatz von Eisenchlorid entsteht keine Färbung, wohl aber ein harziger Niederschlag.

Berechnet für		Gefunden	
	$C_{13}H_{18}O_6$	I.	II.
C	61,41	60,52	61,05
H	7,08	7,16	7,24
Aequivalentgewicht:	Berechnet	Gefunden	
	127	I.	II.
		129	130

Dieselbe Säure entsteht beim Erhitzen des Methylendiohydroresorcins mit Barytwasser im Rohre auf 150—160° und bei sechs- bis siebenstündigem Kochen mit concentrirter Soda-lösung (10 g krystallisirter Soda und 6 ccm Wasser).

Das *Baryumsalz* ist in Wasser leicht löslich und wird aus der Lösung durch Alkohol gefällt; es wurde zur Analyse bei 110—120° getrocknet.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{18}O_6Ba$	
Ba	35,22	34,56

Das *Silbersalz* fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Baryumsalzes als voluminöser, weisser Niederschlag aus, der sich in Ammoniak und Salpetersäure löst.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{13}H_{18}O_6Ag_2$	I.	II.
Ag	46,16	46,18	46,43

Das *Bleisalz* wird als weisser, in Essigsäure löslicher Niederschlag durch Bleinitrat gefällt.

Oximsäure. 10 g Baryumsalz und 7,2 g salzsaures Hydroxylamin werden in wässriger Lösung kalt zusammengebracht. Die

Mischung erstarrt nach 12stündigem Stehen zu einem dicken Brei, der abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wird. Dieses Product (6,4 g) besteht aus der Oximsäure und dem Baryumsalz derselben. Man verreibt es mit warmem Alkohol und lässt die vom ungelösten Baryumsalz filtrirte Lösung verdunsten. Die zurückbleibende Oximsäure krystallisirt aus kochendem Wasser in weissen, abgeflachten Nadeln oder schmalen Blättchen. Ausbeute 3,5 g.

Die Oximsäure ist eine zweibasische Säure; sie löst sich leicht in Sodalösung, verdünnter kalter Salzsäure und Weingeist, wenig in Aether, Benzol, Chloroform; sie schmilzt nach vorhergehendem Sintern gegen 159° unter Gelbfärbung und reducirt Fehling'sche Lösung.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{13}H_{10}O_6N$		I.	II.
C	57,99	58,19	58,03
H	7,06	7,53	7,14
N	5,20	5,27	5,23
Aequivalentgewicht:	Berechnet	Gefunden	
	134,5	I.	II.
		133	134

Semicarbazonsäure. Vermischt man eine wässrige Lösung von 3,4 g Baryumsalz mit einer Lösung von 2,3 g salzsaurem Semicarbazid, so entsteht in kurzer Zeit ein gelblicher Niederschlag, der filtrirt und mit Wasser ausgewaschen wird. Das Rohproduct wiegt 2 g. Aus einer kochenden Mischung gleicher Volumen Alkohol und Wasser krystallisirt das Semicarbazon in farblosen, flachen Nadeln und schmilzt bei 218° unter Gasentwicklung. Es ist löslich in Soda, wird hieraus durch verdünnte Salzsäure gefällt und von deren Ueberschuss aufgelöst. In kochendem Wasser löst es sich schwer, etwas leichter in Alkohol und heissem Eisessig, kaum in Aether.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{14}H_{21}N_3O_5$		I.	II.
C	54,01	53,81	—
H	6,75	6,88	—
N	13,50	13,62	13,52

Äquivalentgewicht:	Berechnet	Gefunden
	155,5	158

Diäthylester. Eine Suspension von 20 g Baryumsalz in 170 ccm Aethylalkohol wird mit Chlorwasserstoff gesättigt und dann sechs Stunden im Wasserbade erhitzt. Die braun gefärbte Lösung wird auf Eis und krystallisiertes kohlensaures Natrium gegossen. Hierbei scheidet sich neben Baryumcarbonat ein dunkles Oel aus, welches, mit Aether aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet, im Vacuum unter 24 mm Druck bei 235—240° siedet. Es bleibt wenig Rückstand im Kolben, zuletzt geht eine geringe Menge eines krystallinischen Körpers über. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung des Oeles ergaben Folgendes:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{17}H_{28}O_5$	I.	II.
C	65,80	65,60	65,63
H	8,39	8,54	8,58

Molekulargewicht in Naphtalinlösung:

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
310	314	311

Der Ester ist mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

II. *Spaltung des Methylenbishydroresorcins mit Kalilauge bei Zimmertemperatur.* 10 g Formaldehydverbindung, 100 ccm Kalilauge — gleiche Gewichtsmengen Wasser und Kaliumhydroxyd — und 125 ccm Alkohol blieben bei Zimmertemperatur zwei Monate stehen. Das Methylenbishydroresorcin verschwindet vollständig und nach dem Abdunsten des Alkohols entzieht Essigäther der mit Schwefelsäure übersättigten Flüssigkeit eine Säure, die beim Verdunsten des Essigäthers in harten Krystallen anschießt; erhalten 9,5 g. Man verreibt die Verbindung mit Aether, um anhaftendes Harz zu entfernen, löst sie in wenig lauwarmem Wasser und lässt erkalten. Hierbei entstehen kurze, dicke Prismen. Schmelzpunkt unscharf 62—65°. Die luft-

trockene Säure verliert im Vacuum ein Molekül Wasser und schmilzt bei etwa 67°.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{13}H_{18}O_5 + H_2O$		
H ₂ O	6,87	6,50	
Analysen der entwässerten Säure:			
	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{13}H_{18}O_5$	I.	II.
C	61,41	61,28	61,58
H	7,08	7,32	7,15
Aequivalentgewicht:	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{13}H_{18}O_5$	I.	II.
	127	133	132

Die Säure ist demnach zweibasisch und hat die gleiche Zusammensetzung wie die beim Kochen mit Barytwasser entstehende. Sie unterscheidet sich von dieser ausser durch Schmelzpunkt und Krystallwassergehalt dadurch, dass ihre wässrige Lösung mit Eisenchlorid bräunlich gefärbt wird. Die concentrirte alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid gleichfalls bräunlich und beim Verdünnen mit Wasser schwach violett. Mit Semicarbazid entsteht kein in Wasser schwer lösliches Semicarbazon.

Die entwässerte Säure ist im Gegensatz zu ihrer Isomeren in Aether wenig löslich. Im Uebrigen zeigt sie folgende Eigenschaften: leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig und heissem Wasser löslich, kaum in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Sie erleidet bei längerem Erhitzen auf 100° bis 110° Zersetzung, färbt sich braun und erstarrt nicht wieder beim Erkalten.

Eine Probe der Säure wurde mit Barytwasser sechs Stunden gekocht, mit Salzsäure versetzt und mit Aether ausgezogen. Man erhält nach dem Verdunsten des Aethers einen Syrup und mit essigsaurer Semicarbazidlösung ein Semicarbazon, das aus einem Gemisch gleicher Volumen Alkohol und Wasser in flachen Nadeln krystallisirt und bei 218° schmilzt, wie die oben beschriebene Semicarbazonsäure.

Homologe des Methylenbishydroresorcins.*Methylenbismethylhydroresorcin,*

Die Formaldehydverbindung des Methylhydroresorcins (Hydroresorcin) fällt auf Zusatz von Formaldehyd zu einer wässrigen Lösung von Methylhydroresorcin krystallinisch aus⁶⁾. Sie krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol; durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung braun gefärbt; Schmelzp. 152°. Sie ist wie Methylenbishydroresorcin eine einbasische Säure.

	Berechnet für $C_{15}H_{20}O_4$	Gefunden
C	68,19	68,00
H	7,57	7,59
Aequivalentgewicht:	Berechnet	Gefunden
	264	I. 263 II. 261

Durch Einwirkung von Ammoniak entsteht ein gelbes, mit blaugrüner Fluoreszenz lösliches Acridinderivat.

Methylenbisdimethylhydroresorcin,

Die Verbindung⁷⁾ ist wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser sowohl zur Charakterisirung des Dimethylhydroresorcins

⁶⁾ Knoevenagel, diese Annalen **289**, 171; Vorländer und Kalkow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1802.

⁷⁾ Diese Annalen **294**, 316.

als auch zum *Nachweis von Formaldehyd* geeignet; Schmelzpunkt 187—188°. Beim Titiren verhält sie sich wie eine einbasische Säure. Von kochender Alkalilauge wird sie kaum verändert⁸⁾.

Aequivalentgewicht:	Berechnet für $C_{17}H_{24}O_4$ 292	Gefunden 291
---------------------	---	-----------------

*Methylenbisphenylhydroresorcin*⁹⁾.

Die wässrige Lösung des *Phenylhydroresorcins* trübt sich nach Zusatz von *Formaldehydlösung*, und während ein- bis zweitägigen Stehens bildet sich ein voluminöser, aus feinen, weissen Nadeln bestehender Niederschlag. Die Verbindung wird aus Weingeist umkrystallisirt. Schmelzpunkt bei etwa 212°.

	Berechnet für $C_{25}H_{24}O_4$	Gefunden
C	77,32	77,15
H	6,18	6,62
Aequivalentgewicht:	Berechnet 388	Gefunden 385

Diphenyloktohydroxanthendion,

Man erhitzt *Methylenbisphenylhydroresorcin* acht bis zehn Stunden mit Eisessig im Wasserbade. Beim Erkalten und Ver-

⁸⁾ Der Hydroresorcinring ist in der Formaldehydverbindung des Dimethylhydroresorcins ebenso beständig wie im Dimethylhydroresorcin selbst; vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1801.

⁹⁾ Die im Folgenden beschriebenen Verbindungen sind zum Theil gemeinsam mit Herrn Otto Strauss bearbeitet.

dünnen mit Wasser scheiden sich lange Nadeln ab, die von der Mutterlauge getrennt und mit Sodalösung verrieben werden. Die Verbindung schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 225—226°.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{25}H_{22}O_3$	
C	81,08	81,06
H	5,95	6,31

Tetramethyloktohydroxanthendion,

Man löst 4 g Methylenbisdimethylhydroresorcin in 50 bis 60 ccm concentrirter Schwefelsäure, erhitzt die bräunliche Lösung acht Stunden im Wasserbade und giesst die erkaltete Flüssigkeit auf Eis. Die ausgeschiedene Verbindung wird mit Sodalösung verrieben und aus Alkohol umkrystallisirt; prismatische Krystalle; Schmelzp. 171°; erhalten 3 g. Kalte, concentrirte Schwefelsäure ist ohne Einwirkung.

Die gleiche Verbindung erhält man in guter Ausbeute beim Kochen von Methylenbisdimethylhydroresorcin mit Essigsäureanhydrid. Sie ist unlöslich in Alkalilauge, beständig gegen kochende Sodalösung; ihre wässrig-alkoholische Lösung reagirt nicht mit Eisenchlorid.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{17}H_{22}O_3$	I.	II.	III.
C	74,44	74,25	74,33	73,53
H	8,03	8,16	8,17	8,51

Das Tetramethylhydroxanthendion und die Formaldehydverbindung des Dimethylhydroresorcins verwandeln sich beim Erhitzen mit concentrirtem Ammoniak in gelbes, mit grüner Fluorescenz lösliches *Tetramethyldekahydroacridindion*.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{23}NO_2$	
N	5,14	5,38

Pentamethyloktohydroxanthendion,

Aus 0,8 g *Acetaldehyd*, 5 g *Dimethylhydroresorcin* und 10 ccm *Eisessig* entsteht nach acht- bis zehnstündigem Erhitzen im Wasserbade eine feste, krystallinische Masse, welche mit Soda verrieben und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Farblose Tafeln oder sechsseitige Blättchen. Schmelzp. 174° . Das Hydroxanthendion ist löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig; die alkoholische Lösung reagirt nicht mit Eisenchlorid.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{13}H_{14}O_3$	I.	II.
C	74,99	74,94	75,10
H	8,33	8,62	8,72

Aethyltetramethyloktohydroxanthendion,

Die Verbindung entsteht in derselben Weise aus *Propionaldehyd*, *Dimethylhydroresorcin* und *Eisessig*. Prismatische Krystalle aus Alkohol; Schmelzp. 139° .

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{16}H_{20}O_3$	I.	II.
C	75,50	75,06	75,12
H	8,61	8,92	8,72

Hexamethyloktohydroxanthendion,

Man erhitzt 5 g *Dimethylhydroresorcin* mit 20 ccm reinem *Aceton*, 20 ccm Eisessig und 4 ccm Essigsäureanhydrid etwa 40 Stunden im Rohre auf 100°. Nach dem Erkalten haben sich grosse, tafelige Krystalle gebildet; aus der Mutterlauge fällt überschüssige Sodalösung noch einen Theil des Condensationsproductes aus, im Ganzen 1,7 g. Im alkalischen Filtrat bleibt unverändertes Dimethylhydroresorcin gelöst. Das Hydroxanthenderivat wird wiederholt mit Sodalösung verrieben und aus kochenden Weingeist umkrystallisirt. Schmelzp. 245°. Es ist unlöslich in Alkalilauge, und die alkoholische Lösung reagirt nicht mit Eisenchlorid.

	Berechnet für $C_{10}H_{26}O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	75,49	75,44	75,91
H	8,60	8,70	8,72

Molekulargewicht in Naphtalinlösung:

Berechnet	Gefunden		
	I.	II.	III.
302	291	305	300

Beim Erhitzen mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak im Rohre auf 100° bleibt es unverändert; nur geringe Fluorescenz der Lösung zeigt Bildung von Hydroacridindion an.