

schüssiger Salzsäure fällt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene bringt. Den hier bleibenden Salzurückstand zieht man zur Gewinnung des Glycerins mit absolutem Alkohol aus, dampft den letzteren aus dem Filtrat ab und verfährt mit dem hier bleibenden Rückstand ein zweites Mal in gleicher Weise. Der zurückbleibende Tropfen schmeckt süß, reducirt Fehling'sche Lösung nicht und giebt erhitzt weisse Glycerindämpfe. Schüttet man etwa ein gleiches Gewicht gepulverten Jodphosphors (PJ_2) hinzu, so tritt heftige Reaction zuerst unter Bildung von Joddämpfen und gleich darauf von weissen Dämpfen ein, welche den charakteristischen Geruch des Jodallyls zeigen.

Die bei der Verseifung aus dem Myristin gewonnene Säure betrug gegen 90 pCt. des verseiften Myristins. Sie war fast sofort rein. In Alkohol ist sie leicht löslich, in Aether und Chloroform fast zerfliesslich. Ihr Schmelzpunkt lag bei $53-54^{\circ}$; der Siedepunkt im luftverdünnten Raum wurde bei 100 mm Quecksilberdruck genau mit Krafft's¹⁾ Angaben übereinstimmend bei 248° gefunden.

Die Zusammensetzung der Säure ergab sich:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{28}O_2$
C	73.81	73.69 pCt.
H	12.63	12.28 »

Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der sich das Myristin hier, wie in anderen seiner Vorkommnisse rein darstellen lässt.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

393. A. Bistrzycki und St. v. Kostanecki: Ueber ein neues Isomeres des Euxanthon.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

(Eingegangen am 17. Juli.)

Die Arbeiten von Salzmann und Wichelhaus²⁾ und von Gräbe und Ebrard³⁾ haben es sehr wahrscheinlich gemacht, dass das Euxanthon ein Dioxyderivat des sogenannten Diphenylenketonoxys sei, welch' letzterem man bis vor kurzem die Formel $CO \begin{matrix} C_6H_4 \\ \vdots \\ C_6H_4 \end{matrix} O$ zuschrieb. Diese Formel wurde jedoch von Spiegler⁴⁾ für unrichtig

¹⁾ Diese Berichte XII, 1668.

²⁾ Diese Berichte X, 1403.

³⁾ Diese Berichte XV, 1677.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 808.

erklärt, weil es ihm nicht gelang, mit Hilfe von Hydroxylamin oder von Phenylhydrazin ein Ketoncarbonyl im Diphenylenketonoxyd nachzuweisen (ebensowenig wie im Euxanthon selbst). Spiegler hält das sogenannte Diphenylenketonoxyd für ein Lacton einer Oxy-

diphenylcarbonsäure $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{---O} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{---CO} \end{array}$, eine Auffassung, welche, wie V.

Meyer hervorhebt¹⁾, durch die von R. Richter ausgeführte Synthese²⁾ dieser Verbindung aus Orthodiphenylcarbonsäure wesentlich gestützt wird. Wir schlagen vor, diesen Complex als Diphenylcarbolacton zu bezeichnen.

Ist nun das Euxanthon in der That ein Dioxydiphenylcarbolacton, so bieten sich zwei Wege dar, um zu seiner Synthese zu gelangen. Den einen schlug Gräbe³⁾ ein, indem er, vom Diphenylcarbolacton selbst ausgehend, zwei Hydroxylgruppen in dasselbe einführte, wobei er jedoch nur ein Isomeres des Euxanthon's erhielt. Wir betreten den anderen Weg, indem wir uns bemühten, die Bildungsweisen des Diphenylcarbolactons auf das Euxanthon zu übertragen. Auch uns gelang es bisher nur, eine dem Euxanthon sehr ähnliche und mit ihm isomere Verbindung darzustellen.

Von den bekannten Synthesen des Diphenylcarbolactons zogen wir zunächst diejenige in Betracht, welche von der Salicylsäure ausgeht, in der Hoffnung, durch analoge Behandlung der Oxysalicylsäuren Dioxidiphenylcarbolactone zu erhalten, von denen eines vielleicht mit dem Euxanthon identisch wäre. Wir nahmen von den vier bekannten Oxysalicylsäuren vorerst die β -Resorcylsäure, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{OH} \cdot \text{OH}$ (1 : 2 : 4), in Angriff, weil bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Euxanthon ein Trinitroresorcin⁴⁾ entsteht und in der oben genannten Säure die Hydroxylgruppen des Kernes sich in derselben Stellung zu einander wie im Resorcin befinden.

Darstellung der β -Resorcylsäure.

Senhofer und Brunner⁵⁾ haben im Verlaufe ihrer Arbeit über die Einführung der Carboxylgruppe in Phenole die β -Resorcylsäure durch 12 stündiges Erhitzen von Resorcin mit Ammoniumcarbonat und Wasser im Digestor bei 130° dargestellt. Wir modificirten diese Me-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 810, Fussnote.

²⁾ Journal f. pr. Ch. XXVIII, 278 (N. F.).

³⁾ Diese Berichte XV, 1679; XVI, 862.

⁴⁾ Erdmann, Journal f. pr. Ch. XXXVII, 409; vergl. Schreder, Ann. Chem. Pharm. CLV, 246.

⁵⁾ Sitzungsber. der Kais. Akad. der W. Mathem.-naturwissensch. Klasse LXXX, II, 504; vergl. Zehenter, Monatshefte f. Ch. II, 468.

thode dahin, dass wir Resorcin mit Kaliumhydrocarbonat und Wasser am Rückflusskühler erwärmten (ähnlich wie W. Will¹⁾ es jüngst beim Phloroglucin angab), wobei wir die Säure rascher, bequemer, reiner und in besserer Ausbeute als nach dem ursprünglichen Verfahren erhielten. Zu diesem Zwecke wurden 20 g rohes Resorcin mit 100 g Kaliumhydrocarbonat und 200 g Wasser in einem Kolben mit Rückflusskühler etwa 1½ Stunde lang erwärmt und zum Schluss rasch aufgekocht. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Salzsäure stark angesäuert und die dabei sich ausscheidende Resorcylsäure und das nicht veränderte Resorcin mit Aether extrahirt. Letzterem wurde die Säure durch Schütteln mit einer wässerigen Lösung von Natriumhydrocarbonat entzogen. Die wässerige Lösung wurde vom Aether getrennt, mit Salzsäure angesäuert und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterliess beim Abdestilliren die Säure in schwach gelblich gefärbten Krusten. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle wurde die Säure rein erhalten. Die Ausbeute betrug etwa 80 pCt. des angewandten Resorcins.

Anstatt Kaliumhydrocarbonat kann man auch das Natriumsalz in der entsprechenden Menge anwenden. Nimmt man weniger Wasser als 10 Theile auf einen Theil Resorcin, so wird die Ausbeute vermindert.

Die nochmals umkrystallisirte und bei 105° getrocknete Säure ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für C ₇ H ₆ O ₄
	I.	II.	
C	54.91	54.83	54.55 pCt.
H	4.05	4.12	3.90 »

Die lufttrockenen Krystalle verloren bei 110° die einem halben Molekül entsprechende Menge Krystallwasser:

	Gefunden	Ber. für C ₇ H ₆ O ₄ + ½H ₂ O
H ₂ O	5.63	5.52 pCt.

Der Schmelzpunkt der β-Resorcylsäure wird sehr verschieden angegeben, da vor dem Schmelzen eine Abspaltung von Kohlendioxyd stattfindet. Blomstrand fand 194°, Benedikt und Hazura 197°, Senhofer und Brunner 194—200°, Tiemann und Parrisius 204—206°. Unsere Säure schmolz, wasserfrei und schnell erhitzt, bei 213°.

Da aus Resorcin und Phloroglucin so leicht Carbonsäuren zu erhalten waren, vermutheten wir, dass auch das Orcin als nächstes

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1323.

Homologes des Resorcins beim Erwärmen mit Kaliumhydrocarbonat und Wasser in eine Carbonsäure übergehen würde, was in der That der Fall ist. Dagegen lieferte uns das Hydrochinon bei analoger Behandlung nur Spuren von Gentisinsäure, während Senhofer und Brunner und Senhofer und Sarlay¹⁾ nach ihrem Verfahren sowohl Orcin wie Hydrochinon in Carbonsäuren überzuführen im Stande waren. Demnach scheinen die Metadioxybenzole die Einführung einer Carboxylgruppe weit leichter als die entsprechenden Paraverbindungen zu gestatten.

Die beste Ausbeute an Paraorsellinsäure erhielten wir bisher bei Anwendung von 4 Theilen des Kaliumsalzes und 5 Theilen Wasser auf einen Theil Orcin.

Die Säure, deren Analyse die erwartete Zusammensetzung bestätigte, zeigte die Krystallform, die Reaction mit Eisenchlorid und die Löslichkeit in Wasser ganz wie Senhofer und Brunner sie angeben; dagegen schmolz unsere Säure unter Zersetzung bei 172°, während die genannten Forscher als höchsten Schmelzpunkt der Säure 151° beobachteten.

Die Salicylsäure kann nach zwei Methoden zu Diphenylcarbolacton condensirt werden, entweder nach W. H. Perkin²⁾ durch Destillation mit Essigsäureanhydrid oder nach Kolbe und Lautemann³⁾ und R. Richter⁴⁾ durch Destillation ihrer basischen Alkalisalze mit Phosphoroxchlorid. Wir benutzten zur Condensation der β -Resorcylsäure die viel bequemere und relativ bessere Ausbeuten ergebende erstere Methode.

Destillation der β -Resorcylsäure mit Essigsäureanhydrid.

1 Theil entwässerter Resorcylsäure wurde mit 1 $\frac{1}{2}$ Theil Essigsäureanhydrid auf dem Sandbade erhitzt. Zunächst löste sich die Säure in dem Anhydrid, dann destillirten Essigsäure und Anhydrid über, und es hinterblieb eine braungelbe, glasige, spröde Schmelze. Diese wurde pulverisirt und in kleinen Portionen der Destillation unterworfen. Dabei bläht sich die Masse stark auf und verkohlt zum grössten Theil. Zunächst destilliren geringe Mengen einer zähen, klebrigen Substanz, dann sublimiren lange, hellgelbe Nadeln, welche gesammelt und im bedeckten Porzellantiegel nochmals vorsichtig sublimirt wurden. So erhielten wir prachtvolle, lange, hellgelbe Nadeln, sehr ähnlich

¹⁾ Monatshefte f. Ch. I, 236 resp. II, 448.

²⁾ Diese Berichte XVI, 339.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. CXV, 197.

⁴⁾ Journal f. pr. Chem. N. F. XXIII, 349.

denen des Euxanthon. Die Ausbeute ist leider äusserst gering; sie konnte bisher nicht über etwa 4 % gesteigert werden.

Dioxydiphenylcarbolacton oder Isoeuxanthon, $C_{13}H_8O_4$.

Die eben erwähnten Nadeln wurden dreimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und analysirt:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_8O_4$
C	68.66	68.42 pCt.
H	3.83	3.51 »

Das Isoeuxanthon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, sehr schwach gelblich gefärbten Nadelchen. Es ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, sowie in wässrigen Lösungen der Alkalien; auch löst es sich in concentrirter Schwefelsäure. Die Lösungen sind alle gelb gefärbt, doch weniger intensiv als die entsprechenden des Euxanthon. Das Isoeuxanthon schmilzt bei 243° , während wir als Schmelzpunkt des Euxanthon 236 — 237° fanden ¹⁾. Gräbe und Ebrard geben für letzteres 232° an. Ferrichlorid färbt eine alkoholische Lösung von Isoeuxanthon graugrün. Bleiacetatlösung ruft in der alkoholischen Lösung einen ganz schwach gelblich gefärbten Niederschlag hervor. Fügt man zu einer siedenden Lösung von Isoeuxanthon in Ammoniakflüssigkeit eine Lösung von Magnesiumsulfat, so erhält man einen dicken, hellgelben Niederschlag. Das entsprechende Magnesiumsalz des Euxanthon ²⁾ ist dottergelb.

Durch Natriumamalgam und Wasser wird das Isoeuxanthon mit blutrother Farbe gelöst. Salzsäure scheidet aus dieser Lösung bräunliche Flocken ab, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit röthlichgelber, in Alkohol mit hellgelber Farbe lösen. (Die analoge Reaction beim Euxanthon vergl. diese Ber. X, 1398.) Aus vorstehender Beschreibung ergibt sich, dass das Isoeuxanthon weder mit dem Euxanthon noch mit dem von Gräbe beschriebenen Isomeren identisch ist.

Die Mutterlauge, aus welchen das Isoeuxanthon umkrystallisirt wurde, enthalten ein Nebenproduct, das sich durch Wasserzusatz flockig ausscheidet. Seine Menge reichte leider nicht zur Analyse hin. Es ist in Natronlauge mit schön hellblauer Fluorescenz löslich und liefert mit Natriumamalgam eine ausserordentlich prächtig grün fluorescirende Lösung.

¹⁾ Unser Euxanthon hatten wir nach Baeyer (Ann. Chem. Pharm. CLV, 258) aus Euxanthinsäure dargestellt, die wir nach Erdmann (Journ. f. pr. Ch. XXXIII, 199) durch Ueberführung in ihr Ammoniumsalz gereinigt hatten.

²⁾ Gräbe und Ebrard, Diese Ber. XV, 1678.

Durch Destillation von Salicylsäure mit Phloroglucincarbonsäure und Essigsäureanhydrid könnte man ein Dioxydiphenylcarbolaeton erhalten, in dem die beiden Hydroxylgruppen sich nur in einem Benzolkern befinden. Wir fanden in dem Reactionsproduct neben beträchtlichen Mengen von Diphenylcarbolaeton einen zweiten, in Alkalien löslichen Körper, den wir jedoch nicht näher untersuchten, da er sich als nicht identisch mit Euxanthon erwies.

Wir werden zunächst versuchen, Gentisinsäure mit Essigsäureanhydrid zu condensiren. Da das Euxanthon in der Kalischmelze Hydrochinon liefert ¹⁾, ist es möglich, dass ihm jene Säure zu Grunde liegt.

Ditolylcarbolaeton, $C_{15}H_{12}O_2$.

Um uns zu überzeugen, ob die Condensation der Salicylsäuren beim Destilliren mit Essigsäureanhydrid eine allgemeine ist, haben wir noch die Parahomosalicysäure, $C_6H_3 \cdot CO_2H \cdot OH \cdot CH_3$ (1, 2, 5), dieser Reaction unterworfen. Wir erhielten dabei einen aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln krystallisirenden, bei 143^0 schmelzenden Körper, dessen Lösung in concentrirter Schwefelsäure eine prachtvolle, bläulich-grüne Fluorescenz besitzt. Die Analyse der zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten und bei 80^0 getrockneten Verbindung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$
C	80.81	80.36 pCt.
H	5.59	5.36 »

Darnach und seiner Entstehung zufolge ist dieser Körper als Ditolylcarbolaeton zu bezeichnen.

Org. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Baeyer, Ann. Chem. Pharm. CLV. 259.