

trichter konnte ich leider nicht mit einem gleichartigen aus Kupfer vergleichen. Er hielt die Temperatur des eingegossenen heissen Wassers lange hoch (z. B. Anfangstemperatur 77°, nach 20 Minuten 64°, nach 30 Minuten 57°, nach 1 Stunde 45°; oder: Anfangstemperatur 80°, nach 8 Minuten 75°, nach 23 Minuten 66°, nach 68 Minuten 49°) und ermöglichte die Filtration von geschmolzenem Talg in bequemer Weise.

Schlussbemerkung. Das Luftbad D wurde der Kgl. Höheren Gewerbschule von den Herren Paul Netto und Max Netto im Februar 1892 geschenkt und seit dieser Zeit von mir benutzt. Alle übrigen Geräte aus Aluminium stellte mir die Fabrik chemischer Apparate der Hrn. Max Kaehler und Martini in Berlin in dankenswerther Weise zur Verfügung, von welcher Firma dieselben zu beziehen sind. Trockenchränke und Wasserbäder sind ihr gesetzlich geschützt. Die Firma stellt diese wie die anderen angeführten Geräte fabrikmässig her und zwar zu einem verhältnissmässig niedrigen Preise. Die Reinigung aller Aluminiumgeräte erfolgt übrigens leicht und zweckmässig mit verdünnter heisser Seifenlösung.

Zum Schlusse sei mir gestattet, auf eine Seite der Aluminiumgeräte hinzuweisen, die allerdings mit ihrer Verwendbarkeit nichts zu thun hat, nämlich auf die ästhetische. Es unterliegt keinem Zweifel, dass alle diese Geräte vor kupfernen oder eisernen sich durch ihr sauberes Aussehen vortheilhaft auszeichnen und wohl auch nie in dem Grade unansehnlich werden dürften, wie jene oft schon nach kurzem Gebrauche.

Chemnitz, December 1892. Technische Staatslehranstalten.

546. M. Schöpff: Ueber einige Xanthoderivate und das o-Kresotinsäureanhydrid.

[Mittheilung aus dem technolog. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. December.)

In einer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte XXV, 1892) hatte ich die Vermuthung ausgesprochen, dass gewisse Derivate des Xanthon durch Einwirkung von Ammoniak in die entsprechenden Acridonderivate übergehen würden. Die Carbonsäuren des Xanthon schienen mir zur Durchführung dieser Reaction am geeignetsten, da gerade diese Verbindung in der Pyronreihe, zu welcher ja auch das Xanthon gerechnet werden kann, so ausserordentlich leicht mit Ammoniak reagiren, indem das Sauerstoffatom des Pyronkernes durch die Imidgruppe ersetzt wird. Die bisher noch nicht bekannten Carbon-

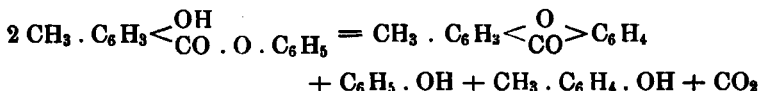
säuren des Xanthons sollten durch Oxydation aus den homologen Xanthonen entstehen, von denen bereits einige dargestellt worden sind.

Osc. Weber beschrieb vor Kurzem¹⁾ das 3-Methylxanthon, das bei 176° schmolz und durch Destillation des Phenyläthers der 1, 4, 3-Oxytoluylsäure (*m*- oder γ -Kresotinsäure) gewonnen war. Er erwähnt in seiner Abhandlung, dass das einzige noch bekannte Methylxanthon flüssig sei. Bereits vor längerer Zeit hatten nämlich schon Graebe und Feer²⁾ ein Methylxanthon bei der Destillation von Salicylsäure-*p*-kresyläther erhalten; sie geben aber für dieses den Schmelzpunkt 105° an, so dass die Angabe Weber's auf einem Irrthum beruhen muss.

Einige Dimethylxanthone wurden nach der zweiten für die Herstellung der Xanthone in Betracht kommenden Methode durch Destillation homologer Salicylsäuren mit Essigsäureanhydrid erhalten. Bistrzycki und v. Kostanecki³⁾ gewannen so aus *p*-Homosalicylsäure (*p*- oder α -Kresotinsäure) ein bei 143° schmelzendes Dimethylxanthon, Osc. Weber⁴⁾ aus *m*-Homosalicylsäure (1, 4, 3-Oxytoluylsäure) ein 3, 6-Dimethylxanthon, das bei 166° schmolz.

Da es mir darum zu thun war, eine Carbonsäure des Xanthons zu erhalten, deren Carboxylgruppe sich in der *o*-Stellung zu dem Aethersauerstoffatom befand und dadurch einen lockernden Einfluss auf dasselbe ausüben konnte, so war keines der vorher erwähnten Xanthone zu verwerthen. Ein für meine Zwecke geeignetes Xanthon musste aus der *o*-Homosalicylsäure (*o*- oder β -Kresotinsäure) entstehen.

Nach den Erfahrungen, die Graebe und Feer bei der Destillation des Salicylsäure-*p*-kresyläthers gemacht hatten, sollte aus dem *o*-Kresotinsäurephenyläther⁵⁾ nach der folgenden Gleichung:



Methylxanthon neben Phenol und Kresol entstehen. Dies ist allerdings der Fall; die Ausbeute lässt aber sehr zu wünschen übrig, da in grösserer Menge ein anderer Körper entsteht, der sich als Dimethylxanthon erwies.

Diese Berichte XXV, 1745.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2612.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1988.

⁴⁾ loc. cit.

⁵⁾ Dieses, wie auch die zu den folgenden Versuchen benutzten Salole hat die Firma Dr. F. von Heyden Nachfolg. in Radebeul bei Dresden nach der in dem D. R.-P. 43713 und 46756 angegebenen Methode für mich gütigst hergestellt, wofür ich hiermit meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

4-Methylxanthon: Beim Erhitzen des genannten Aethers destillirte zunächst ein Gemenge von Phenol und *o*-Kresol über. Nach dem Abdestilliren der Phenole stieg der Siedepunkt sehr schnell über 300° und es ging ein gelblich braunes, schnell erstarrendes Oel über, das aus Alkohol umkrystallisirt bei 143—146° schmolz. Bei weiterem Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt höher und höher, bis endlich ein bei 171—72° constant schmelzender Körper erhalten wurde, der bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

		Methylxanthon verlangt	Dimethylxanthon
C	80.63	80.00	80.36 pCt.
H	5.42	4.76	5.36 »

Dieses Resultat sprach mehr für das Vorhandensein eines Dimethylxanthons, welche Annahme sich auch durch Vergleichung mit dem auf andere Weise erhaltenen Product bestätigte. Der bei mehrfachem Umkrystallisiren allmählich ansteigende Schmelzpunkt deutete indessen auf die Anwesenheit eines zweiten Körpers hin, der sich in Alkohol leichter löste und infolgedessen in der Mutterlauge hinterblieb. Durch Zusatz von verdünnter Natronlauge und Wasser zur Mutterlauge fiel ein weisser Körper aus, der durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurde. Da das Dimethylxanthon gleichfalls, wenn auch bedeutend schwerer, mit Wasserdämpfen flüchtig ist, wurde diese Operation mehrfach wiederholt und schliesslich ein bei 105° schmelzender Körper erhalten, der folgende procentische Zusammensetzung hatte:

	Gefunden	Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \langle \overset{\text{O}}{\text{CO}} \rangle \text{C}_6\text{H}_4$
C	80.37	80.00 pCt.
H	5.21	4.76 »

Wenn auch die bei der Analyse erhaltenen Zahlen keinen genügenden Anhalt für die Anwesenheit eines Monomethylxanthons geben, da der Unterschied in der proc. Zusammensetzung der beiden in Frage kommenden homologen Xanthone ein zu geringer ist, so zweifle ich doch nicht, dass hier das 4-Methylxanthon vorliegt. Es bildet farblose Nadeln, die bei 105° schmelzen und bei 350—55° sieden; es löst sich leicht in Benzol, Aceton, Chloroform, Eisessig, weniger leicht in Petroleumäther. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist gelb und zeigt die charakteristische bläulichgrüne Fluorescenz der Xanthone.

4, 5-Dimethylxanthon: Zum Vergleich mit dem aus *o*-Kresotinsäurephenyläther erhaltenen Dimethylxanthon und um ein einheitliches Product zu erhalten, verwendete ich zur Herstellung dieses Xanthons den *o*-Kresotinsäure-*o*-kresyläther.

50 g dieses Aethers wurden in einem Fractionskolben zum Sieden erhitzt, sodass das sich bildende *o*-Kresol langsam in die Vorlage tropfte. Diese wurde gewechselt, nachdem die theoretisch berechnete

Menge Kresol übergegangen war. Der Siedepunkt stieg dann sehr rasch und die Hauptmenge destillirte bei 350—360° über. Das in der Vorlage erstarrende Destillat bildete nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose Nadeln und zeigte den Schmelzpunkt 171—172°, wie das vorher erhaltene Product. Die Ausbeute betrug 65 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

Die Destillation der *o*-Kresotinsäure mit Essigsäureanhydrid, welche ich zunächst zur Darstellung dieses Dimethylxanthons benutzte, hatte insofern ein interessantes Resultat, als dabei das Auftreten eines Anhydrids der *o*-Kresotinsäure beobachtet wurde, worauf ich bereits in einer Fussnote¹⁾ gelegentlich einer früheren Mittheilung hingewiesen habe.

15—20 g *o*-Kresotinsäure wurden in einer ca. 150 ccm fassenden Retorte ungefähr 3 Std. unter Rückfluss mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gekocht. Nachdem dieses und die gebildete Essigsäure abdestillirt waren, färbte sich die stark aufschäumende Masse dunkler und es destillirte in den Retortenhalbs ein fester, in Alkohol sehr schwer löslicher Körper über, welcher auf diese Weise von dem dann folgenden, hellgelb gefärbten Oel getrennt wurde. Dieses erstarrte sehr bald zum grossen Theil und wurde einer nochmaligen Destillation unterworfen, wobei eine erhebliche Menge *o*-Kresol (Sp. 188°) überging. Der nach dem Abdestilliren des Kresols hinterbleibende Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisirt und bildete Nadeln, die bei 171—172° schmolzen und auf Dimethylxanthon stimmende Zahlen lieferten. Elementaranalyse:

	Ber. für C ₁₅ H ₁₂ O ₂	Gefunden
C	80.36	79.97 pCt.
H	5.36	5.46 „

Die Menge des in Alkohol schwer löslichen Körpers ist sehr gering und scheint von der Art der Destillation abhängig zu sein; bei verschiedenen Destillationen konnte er überhaupt nicht gefasst werden. Infolge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol lassen sich die Verunreinigungen leicht entfernen; er bildet nach dem Auskochen mit Alkohol ein schweres, krystallinisches, weisses Pulver, das bei 224 bis 225° schmilzt. Eine Elementaranalyse lieferte C = 71.43 pCt., H = 4.68 pCt., woraus für O = 23.89 pCt folgt. Es berechnet sich hieraus ein Verhältniss C : H : O = 4 : 3 : 1, welches genau auf das Anhydrid der Kresotinsäure passt. Dieses verlangt entsprechend der Formel C₈H₆O₂ : C = 71.64 pCt., H = 4.48 pCt., O = 23.88 pCt. Dass in der That ein Anhydrid vorliegt, zeigt das sonstige Verhalten dieses Körpers. In kohlen-sauren Alkalien ist er selbst beim Kochen so gut wie unlöslich, beim Kochen mit Aetzalkalien geht er langsam

¹⁾ Diese Berichte XXV, 1982.

in Lösung. Auf Zusatz einer Säure fällt aus dieser ein weisser Niederschlag, der umkrystallisirt den Schmelzpunkt der *o*-Kresotinsäure, 163°, hat. Das *o*-Kresotinsäureanhydrid ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer oder unlöslich, nur Benzol und namentlich Chloroform nehmen es beim Erwärmen leichter auf. Aus letzterem Lösungsmittel wurde es in sechsseitigen Prismen erhalten. Die Löslichkeit in Benzol war zu gering, um die Moleculargrösse des Anhydrids durch die Schmelzpunktserniedrigung des Benzols zu ermitteln. Dies gelang indessen leicht durch Bestimmung der Siedepunkterhöhung mit Hülfe des Beckmann'schen Apparates.

Moleculargew. . . . 265 255.

Aus diesen Bestimmungen folgt, dass für das Kresotinsäureanhydrid die Formel $(C_8 H_6 O_2)_2$ anzunehmen ist, denn der einfachen Formel würde ein Moleculargewicht 134 entsprechen.

Von Anschütz¹⁾ wurde kürzlich ein Anhydrid der *o*-Kresotinsäure beschrieben, das durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf diese Säure in Toluol- oder Xylollösung erhalten war und bei 293 bis 295° schmolz. Wenn schon der um 70° abweichende Schmelzpunkt darauf hinweist, dass hier zwei verschiedene Anhydride der Kresotinsäure vorliegen, so wird dies durch die von Anschütz in Gemeinschaft mit Schroeter²⁾ ausgeführte Bestimmung des Moleculargewichts ihrer Verbindung unzweifelhaft gemacht. Sie fanden nämlich eine Zahl, welche dem Vierfachen der einfachen Formel entsprach. Die Vermuthung Anschütz's, dass die Kresotinsäuren nur eine dem Tetrasalicylid oder dem Polysalicylid entsprechende Verbindung bilden können, erscheint daher wenigstens für die *o*-Kresotinsäure nicht zutreffend. Das Auftreten eines Anhydrids bei der Destillation einer Säure der Salicylsäurereihe mit Essigsäureanhydrid ist für die Erklärung dieser Reaction von Bedeutung, insofern als hierdurch die Ansicht von Perkin sen., der diese Darstellungsmethode entdeckte³⁾ und als Zwischenproduct der Xanthonbildung das Anhydrid der betreffenden Säure annahm, eine weitere Bestätigung gefunden hat⁴⁾.

Die Entstehung eines Anhydrids bei dieser Reaction könnte dadurch erklärt werden, dass zwei Moleküle Acetylkresotinsäure, welche jedenfalls zunächst bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids gebildet wird, Essigsäure abspalten. Es ist möglich, dass man mit Hülfe dieser Reaction zu einer Synthese der Anhydride der Salicylsäure gelangen wird, um so eher, da Kraut⁵⁾ durch Erhitzen von

1) Ann. d. Chem. 273, 90.

2) ibid. S. 99.

3) Diese Berichte XVI, 339.

4) cf. auch Rich. Meyer und Herm. Hoffmann, diese Berichte XXV, 2120, Fussnote 3).

5) Ann. d. Chem. 150, 13.

Acetylsalicylsäure auf 140—170° bzw. 230—240° Salicylosalicylsäure bzw. Trisalicylosalicylsäure erhalten hat. Es spaltete sich bei seinen Versuchen nur Essigsäureanhydrid ab, demgemäss sind seine Verbindungen nur Anhydrosäuren und keine wahren Anhydride. Vielleicht tritt die Bildung der letzteren durch Hinzufügung eines wasserentziehenden Mittels ein.

4.5-Xanthondicarbonsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \overset{\text{O}}{\text{CO}} > \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, wurde durch Oxydation des vorher beschriebenen Dimethylxanthon mit Kaliumpermanganat erhalten. Aus der nach sechsstündigem Kochen entfärbten Flüssigkeit fiel nach dem Abfiltriren des Brausteins und nach der Einengung des Volumens auf Zusatz einer Säure die Xanthondicarbonsäure in weissen Flocken aus. Schüttelt man die Flüssigkeit mit Aether aus und lässt diesen verdunsten, so scheidet sich die Säure in schönen, weissen, verfilzten Nadeln ab, die bei 285° noch nicht schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe und schwacher, bläulichgrüner Fluorescenz. Eine Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	63.38	62.83 pCt.
H	2.82	3.07 »

Da die Ausbeute an dieser Säure ausserordentlich schlecht war, suchte ich noch auf andere Weise eine Carbonsäure des Xanthon zu erhalten. Gaultheriasalol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$, sollte bei der Destillation ähnlich wie der Salicylsäurekresyläther neben Phenol und Salicylsäuremethyläther Xanthoncarbonsäuremethyläther liefern. Es destillirte zunächst bei 218 bis 220° ein Oel über, das sich als fast reiner Salicylsäuremethyläther erwies; dann folgte ein öliger, alsbald erstarrender Körper, der nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig durch seinen Schmelzpunkt 173° und durch die Analyse als Xanthon erkannt wurde.

Da diese Methode nicht zum Ziele führte und mir sonst nicht genügende Mengen von Xanthoncarbonsäure zur Verfügung standen, musste ich von weiteren Versuchen, durch Einwirkung von Ammoniak auf jene Säure zu Acridonderivaten zu gelangen, vorläufig abstehen.