

Stickstoff von den Elektroden absorbiert, und die Röhre begann zu fluoresciren. Im Spectroskop wurden undeutliche Linien sichtbar. (Wasserstoff?). Argon liess sich aber auch in diesem Versuche nicht nachweisen. Bei entsprechender Verarbeitung von 500—700 ccm Stickstoff aus atmosphärischer Luft habe ich stets ein deutliches Spectrum von Argon erhalten. Dass der Stickstoff aus Blutfarbstoff kein Argon enthält, erkennt man übrigens schon daran, dass bei fortwährendem Ueberleiten des Stickstoffes über das erhitze Magnesium oder Lithium das Gasvolumen bis auf einen ganz geringen Rest sich fortwährend vermindert, während bei gleicher Behandlung des Luftstickstoffes das Gasvolumen nach einiger Zeit unverändert bleibt. Es war daher von vorne herein zu erwarten, dass bei der Spectraluntersuchung das restirende Gas aus Blutfarbstoff sich als frei von Argon erweisen werde.

174. Richard Meyer und Alfred Conzetti: Ueber  
3. 6-Dioxyxanthon.

(Eingang. am 21. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Vor etwa zwei Jahren wurden einige Versuche über das Verhalten des Fluoresceïnchlorids in der Alkalischnmelze kurz erwähnt<sup>1)</sup>, welche unternommen waren, um die Stellung der Hydroxylgruppen im Fluoresceïn endgültig festzustellen. Da die Frage inzwischen im hiesigen Laboratorium auf anderem Wege zum Abschlusse gebracht wurde,<sup>2)</sup> so sind die Versuche zunächst nicht weiter verfolgt worden. Eine schon damals gemachte Beobachtung gab aber Veranlassung, sie von einem andern Gesichtspunkte aus wieder aufzunehmen.

Bei der Alkalischnmelze des Fluoresceïnchlorids war, neben den in grösserer Menge auftretenden Carbonsäuren, eine in feinen gelben Nadelchen krystallisirende Substanz von phenolartigem Charakter erhalten worden. Diese konnte ihrer Entstehungsweise nach kaum etwas anderes sein, als ein symmetrisches Di-*o*-di-*p*-tetraoxybenzophenon. Von einem solchen Körper war anzunehmen, dass er unter Wasserabspaltung in 3. 6-Dioxyxanthon übergehen würde; diese Verbindung aber erregte unser Interesse besonders wegen der von ihr zu erwartenden Fluorescenzerscheinungen.

Ein Vorversuch bestätigte diese Voraussetzung. Die gelben, in verdünntem Alkali mit hellgelber Farbe löslichen Nadeln verwandeln sich durch blosses Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in einen neuen Körper, dessen farblose Alkalilösung eine äusserst zarte violettblaue

<sup>1)</sup> R. Meyer, diese Berichte 28, 428.    <sup>2)</sup> R. und H. Meyer, ibid. 28, 1576; 29, 2623.

Fluorescenz besitzt. Hiernach schien es der Mühe werth, die Alkalischmelze des Fluoresceinchlorids genauer zu studiren; nach einigen orientirenden Versuchen blieb man schliesslich bei dem folgenden Verfahren stehen.

In einem im Oelbade erwärmten Kupferkessel wurden 150 g Aetznatron in wenig Wasser gelöst; in diese wurden dann allmählich je 40 g Fluoresceinchlorid eingetragen, welche vorher, behufs besserer Benetzung durch die concentrirte Lauge, mit etwas Alkohol verrührt waren. Allmählich löste sich das Chlorid, und eine Probe zeigte, in Wasser gebracht, schwache Fluoresceïnreaction. Man setzte das Erhitzen fort, bis diese verschwunden war und die Lösung der Probe in viel Wasser gelbbraune Farbe angenommen hatte. Das Thermometer im Oelbade stieg hierbei auf 270—280°, in der Schmelze auf 230 bis 240°. Die Operation nahm etwa 2—3 Stunden in Anspruch.

Die Masse wurde nun in Wasser gelöst, die dunkelbraune alkalische Lösung von etwas unverändertem Chlorid durch Glaswolle abfiltrirt und mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch ein harziger Niederschlag entstand. Ohne zu filtriren wurde nun die Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, welcher den Niederschlag aufnahm. Nachdem der grössere Theil des Aethers abdestillirt war, wurde die concentrirte ätherische Lösung mit einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung geschüttelt. Diese Lösung (A) nahm die Carbonsäuren auf, während im Aether (B) die bei der Reaction gebildeten Phenole blieben.

Die Lösung A wurde angesäuert und mit Wasserdampf destillirt, wobei eine gewisse Menge Benzoëssäure überging, welche in der üblichen Weise charakterisirt wurde. Schmelzpunkt 120—121°. — Aus der im Destillirkolben zurückgebliebenen Lösung schieden sich dann beim Erkalten dicke prismatische Krystalle aus, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und leicht als Dioxycbenzoylbenzoëssäure erkannt werden konnten. Den Schmelzpunkt fanden wir, entsprechend A. v. Baeyer's Angabe<sup>1)</sup>, bei ungefähr 200°. Beim Erhitzen ging die Säure in Fluoresceïn über, während Phtalsäureanhydrid sublimirte.

Die ätherische Lösung B wurde durch Destillation vom Aether befreit und der Rückstand mit kochendem Wasser aufgenommen; beim Erkalten schied sich dann der grösste Theil des Tetraoxybenzophenons krystallinisch aus. — Die wässrige Mutterlauge enthielt beträchtliche Mengen von Resorcin. Sie wurde wieder mit Aether extrahirt, der Aether abgedampft und der Rückstand der Destillation unterworfen. Hierbei ging reines Resorcin über und konnte durch seine bekannten Eigenschaften leicht identificirt werden. In der Retorte blieb ein Rückstand, welcher eine kleine Menge Dioxycanthon enthielt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 183, 24.

Das rohe Tetraoxybenzophenon wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Es bildet dann die schon erwähnten gelben Nadelchen; sie schmelzen bei 193—195° unter beginnender Wasserabspaltung. In kaltem Wasser ist der Körper schwer löslich; die wässrige oder alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung.

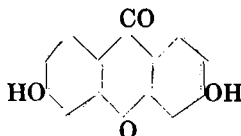
In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit gelber Farbe; wird diese Lösung gelinde erwärmt, so wird sie in einem gewissen Momente plötzlich farblos; Verdünnen mit Wasser ruft dann keine Fällung hervor, auf Zusatz von Alkali aber tritt eine schwache blauviolette Fluorescenz auf. Anscheinend erfolgt demnach bei der Einwirkung der Schwefelsäure Wasserabspaltung und gleichzeitig Sulfrung. Auch die Anwendung anderer Condensationsmittel führte nicht zu dem gesuchten Dioxyxanthon; wohl aber konnte es durch 1—2ständiges Erhitzen des Tetraoxybenzophenons auf 220 bis 230° im Oelbade erhalten werden. Nach dem Erkalten wurde aus der festgewordenen Masse durch Aether noch etwas unverändertes Tetraoxybenzophenon ausgezogen. Das zurückbleibende Dioxyxanthon wurde dann durch Alkali in Lösung übergeführt und aus der intensiv blauviolet fluorescirenden, filtrirten Lösung durch Ansäuern wieder abgeschieden. Diese Operation wurde nochmals wiederholt, darauf der Körper in Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht und durch vorsichtigen Wasserzusatz wieder abgeschieden. Er wurde so in feinen Nadelchen erhalten, welche bei nochmaligem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol nahezu farblos wurden. Zwischen 300—350° zersetzt er sich, ohne zu schmelzen. Frisch gefällt ist er in Aether leicht löslich, schwer dagegen im getrockneten Zustande.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_8O_4$ .

Procente: C 68.42, H 3.50.

Gef. » » 68.23, » 3.86.

Nach seiner Bildung kann dem Körper nur die folgende Constitutionsformel zukommen:



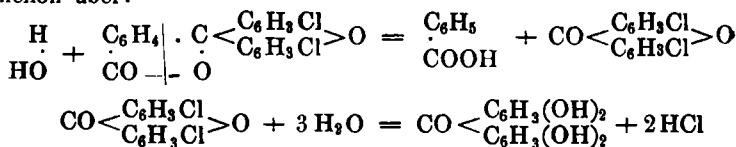
Offenbar haben dieselbe Verbindung schon 1885 A. Bistrzycki und St. v. Kostanecki<sup>1)</sup> in Händen gehabt; sie entsteht in sehr kleiner Menge, neben dem als Hauptproduct auftretenden 1,6-Dioxyxanthon, bei der Destillation der  $\beta$ -Resorcylsäure mit Essigsäureanhydrid. Die Genannten konnten zwar keine zur Analyse hinreichende

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1987.

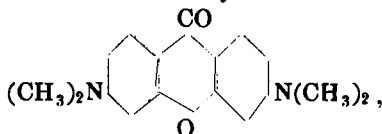
Menge erhalten, doch lassen ihre Angaben über die Identität beider Körper kaum einen Zweifel. Auch zeigte unser Präparat die von Bistrzycki und v. Kostanecki angegebene Reaction: die alkalische Lösung verlor beim Behandeln mit Natriumamalgam schnell die blaue Fluorescenz, nahm eine dunkelgelbe Farbe an und gab dann auf Zusatz von Wasser eine sehr intensiv moosgrüne Fluorescenz. Vermuthlich entsteht hierbei 3.6-Dioxyxanthrol.

Die Ausbeute an Tetraoxybenzophenon war bei den beschriebenen Versuchen nur eine geringe — höchstens 10 pCt. des angewandten Chlorids —, sodass wiederholte Schmelzen ausgeführt werden mussten, um die nöthige Menge Material zu gewinnen. Es wurde deshalb noch ein Versuch gemacht, den Körper durch Natronschmelze aus dem Fluorescein zu erhalten. Aber als Reactionsproducte resultirten in diesem Falle — ebenso wie bei den entsprechenden Versuchen von A. Baeyer<sup>1)</sup> und C. Graebe<sup>2)</sup> — nur Dioxybenzoylbenzoëssäure und Resorcin, während Tetraoxybenzophenon ebenso wenig nachzuweisen war wie Benzoëssäure.

In Rücksicht auf die im ersten Stadium der Chloridschmelze vorübergehend auftretende Fluoresceinreaction ist daher der Vorgang folgendermaassen aufzufassen: der Haupttheil des Chlorids wird zunächst durch die Wirkung des Alkalis in Fluorescein verwandelt, und dieses zerfällt dann weiter in der längst bekannten Weise in Dioxybenzoylbenzoëssäure und Resorcin. Ein kleinerer Teil wird dagegen in demselben Sinne gespalten wie das Fluoran<sup>3)</sup>: es zerfällt in Benzoëssäure und Dichlorxanthon; letzteres geht dann unter Wasseraufnahme und gleichzeitigem Ersatz der Chloratome durch Hydroxyl in Tetraoxybenzophenon über:



Das 3.6-Dioxyxanthon entspricht in seiner Constitution dem kürzlich von J. Biehringer im hiesigen Laboratorium durch Oxydation des Pyronins erhaltenen Tetramethyldiamidoxanthon<sup>4)</sup>



dessen alkoholische Lösung genau dieselbe violette Fluorescenz zeigt,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 183, 23.

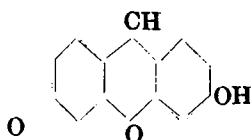
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 254, 302.

<sup>3)</sup> R. Meyer, diese Berichte 28, 431.

<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. 54, 235.

wie die alkalischen Lösungen des 3.6-Dioxyxanthons. Es wird wohl möglich sein, die eine Verbindung in die andere überzuführen.

Ausserdem steht das 3.6-Dioxyxanthon in einer gewissen Beziehung zu dem »Formaldehydoxyfluoron« von R. Möhlau und P. Koch<sup>1)</sup>



Doch schliesst sich dieser Körper — offenbar in Folge seiner chinoïden Structur — in der Fluorescenz und ganz besonders in der Farbe seiner Alkalilösungen weit mehr dem Fluoresceïn, als dem 3.6-Dioxyxanthon an.

Die Eigenschaften des 3.6-Dioxyxanthons erscheinen bemerkenswerth im Vergleich mit denen der übrigen Mono- und Dioxy-Xanthone. Die meisten derselben sind gelb gefärbt und geben gefärbte Alkalilösungen ohne Fluorescenz (bezw. gelbe schwerlösliche Natriumsalze.) Nur das 3-Oxyxanthon, welches eine Hydroxylgruppe in derselben Stellung enthält wie das 3.6-Dioxyxanthon, löst sich ähnlich diesem in Natronlauge farblos und mit bläulicher Fluorescenz; doch ist die letztere viel schwächer, als diejenige der 3.6-Lösung.

Diese Thatsachen erinnern lebhaft an die in der Fluoranreihe gemachten Erfahrungen<sup>2)</sup>; sie beweisen von Neuem den bestimmenden Einfluss, welchen die Isomerie auf die Fluorescenzerscheinungen ausübt. Wir sind damit beschäftigt, weiteres Material zur Beurtheilung dieser Frage zu gewinnen; auch soll das 3.6-Dioxyxanthon noch näher untersucht werden; Versuche, es womöglich in besserer Ausbeute synthetisch zu erhalten, sind bereits in Angriff genommen.

Braunschweig, Techn. Hochschule, Labor. für analyt. und techn. Chemie.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **27**, 2887. Vgl. auch die »Hydroxyfluorocarbonsäure« von J. T. Hewitt, *ibid.* **29**, 2824.

<sup>2)</sup> R. und H. Meyer, diese Berichte **29**, 2630.