

613. E. Strohbach: Ueber Xanthone aus 2.3-Oxynaphtoessäure und über Vorgänge bei der Bildung von Xanthonen.

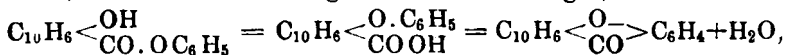
[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden].

(Eingegangen am 4. December 1901).

Das erste Glied der Xanthonreihe, das Xanthon, wurde im Jahre 1860 von Kolbe und Lautemann¹⁾ als Nebenproduct bei der Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Natriumsalicylat erhalten und von ihnen »lasylsaures Phenylxyd« genannt. Durch die Untersuchungen von Graebe²⁾, der zuerst zur Bezeichnung dieser Verbindung den Namen »Xanthon« benutzte — um ihre Beziehungen zum Euxanthon³⁾ anzudeuten — wurde 1889 die Constitution dieses Körpers aufgeklärt. Zu Beginn der achtziger Jahre, also vor den Untersuchungen von Graebe, hatte die Kenntniss dieses Gebietes bereits eine bedeutende Erweiterung durch Arbeiten erfahren, die in rascher Aufeinanderfolge neue ergiebige Darstellungswege zu demselben erschlossen.

Von den zahlreichen Bildungsweisen haben nur zwei eine grössere Bedeutung für den Weiterausbau der Xanthonreihe gewonnen, nämlich die trockne Destillation der Orthooxycarbonsäurearylester [Methode von Seifert⁴⁾ und Graebe⁵⁾] einerseits und andererseits das Erhitzen der Orthooxycarbonsäuren mit Acetanhydrid. [Methode von Perkin⁶⁾].

Da v. Kostanecki⁷⁾ die Synthese des γ -Phenonaphtoxanthons durch Erhitzen eines Gemenges von β -Oxynaphtoessäure und Salicylsäure nicht bewirken konnte, versuchte ich diese Verbindung aus dem Phenylester der β -Oxynaphtoessäure nach der Seifert-Graebe'schen Methode zu gewinnen. Nach den Erfahrungen, die Graebe und A. Feer⁸⁾ bei der Destillation des Salicylsäure-*p*-kresylesters gemacht hatten, sollte sich die Bildung nach den Gleichungen,



vollziehen. Zu meiner Ueberraschung erhielt ich jedoch auf diesem Wege nicht das erwartete γ -Phenonaphtoxanthon, sondern in guter Ausbeute das v. Kostanecki'sche⁹⁾ γ -Dinaphtoxanthon.

Diese auffallende Thatsache veranlasste mich, die von den genannten Forschern gegebenen Erklärungen der Bildung der Xanthone einer kritischen Prüfung zu unterziehen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 115, 197 [1860]. ²⁾ Ann. d. Chem. 254, 266 [1889].

³⁾ Wichelhaus und Salzmann, diese Berichte 10, 1897 [1877].

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 31, 478 [1885].

⁵⁾ Ann. d. Chem. 254, 266 [1889].

⁶⁾ Diese Berichte 16, 339 [1883].

⁷⁾ Diese Berichte 25, 1640 [1892].

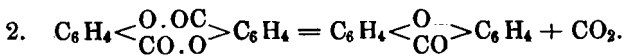
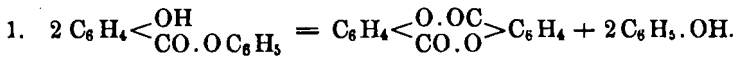
⁸⁾ Diese Berichte 19, 2612 [1886].

⁹⁾ Diese Berichte 25, 1640 [1892].

Hierbei haben sich gewisse Gesetzmässigkeiten herausgestellt, die am Schlusse dieser Ausführungen zusammengefasst worden sind.

Des besseren Verständnisses halber sollen zunächst die beiden sich gegenüberstehenden Bildungserklärungen kurz besprochen werden.

Seifert¹⁾, der Entdecker der bereits mehrfach erwähnten Methode der Destillation von *o*-Oxycarbonsäurephenylestern, nahm an, dass das aus dem Phenol stammende Phenyl nicht an der gesammten Reaction theilnimmt, sondern dass sich durch Phenolabspaltung Salicylid, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \cdot O \\ O \cdot OC \end{array} \right\rangle C_6H_4$, als Zwischenproduct bilde, das dann weiter unter Kohlensäureabspaltung in das Endproduct, das Xanthon, übergeht, dass sich also die Reaction in folgenden zwei Phasen abspiele:



Es würde dieser Vorgang der gleiche sein, den W. H. Perkin später bei der Destillation der Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid beobachtet hat.

Nun fanden C. Graebe und A. Feer²⁾, dass bei der Destillation des *p*-Kresyl-, des α - und des β -Naphtol-Esters der Salicylsäure sich wohl auch die betreffenden Phenole und Kohlensäure abspalten, dass aber hierbei neue Verbindungen entstehen, an deren Bildung die Naphtyle und das Kresyl theilnehmen. Aus Salicylsäure-*p*-kresylester ging das 2-Methylxanthon hervor, aus dem salicylsauren α -Naphtol-ester das α -Phenonaphtoxanthon und aus dem β -Naphtol-ester das β -Phenonaphtoxanthon. Graebe³⁾ schloss daraus, dass die Annahme von Seifert bezüglich der Bildungsweise des Xanthons unrichtig und dahin zu modificiren sei, dass das Phenol des Esters mit in Reaction tritt, und dass von zwei Molekülen Salol nur eines zur Xanthonbildung dient, während das zweite zerfällt. Er erklärte diese Annahme damit, dass bei der hohen Temperatur, auf welche das Salol erhitzt wird, dieses sich in die Phenylsalicylsäure umlagert⁴⁾, welche unter Wasserabspaltung in Xanthon übergeht⁵⁾. Das so frei werdende Wasser verseift den noch unveränderten Ester. Die dabei sich bildende Salicyl-

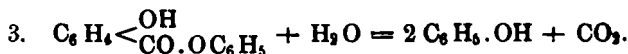
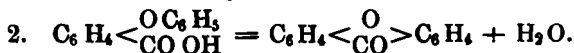
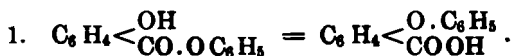
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 31, 478 [1885].

²⁾ Diese Berichte 19, 2607 [1886]. ³⁾ Ann. d. Chem. 254, 281 [1889].

⁴⁾ Diese Umlagerung constatirte Graebe beim Eintragen von Natrium in geschmolzenes Salol bei 280—300°. Diese Berichte 21, 501 [1888].

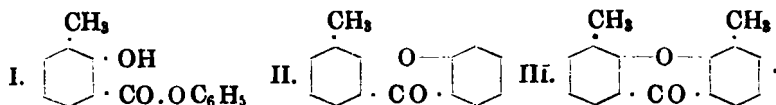
⁵⁾ Die quantitative Ueberführung von Phenylsalicylsäure in Xanthon beobachtete Graebe bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure von gewöhnlicher Temperatur. Diese Berichte 21, 501 [1888].

säure spaltet, wie bekannt, bei hoher Temperatur Kohlendioxyd ab und geht in Phenol über. Diese aufeinander folgenden Vorgänge veranschaulichte er durch folgende Gleichungen:



Diese letztere Theorie der Xanthonbildung wurde seitdem der Seifert'schen Erklärung gegenüber als richtig anerkannt.

Die von mir gefundene Abweichung von dieser Theorie und die völlige Uebereinstimmung des Reactionsverfahrens mit der von Graebe verworfenen Seifert'schen Umsetzungserklärung machten es dringend nöthig, an der Hand der in der Literatur in Fülle angegebenen anderweitigen Versuchsergebnisse eine kritische Prüfung der Graebe'schen Annahme vorzunehmen. Wenn auch die meisten der in Frage kommenden Umsetzungen glatt durch sie zu erklären sind, stiess ich doch auf einige Reactionen, die durchaus nicht mit dieser Theorie übereinstimmen wollten. Ich führe hier als eines der frappantesten Beispiele die Bildung des Dimethylxanthons aus dem *o*-Homosalicylsäurephenylester an. Schöpff¹⁾ fand, dass bei der Destillation dieses Esters, ausser dem 4-Methylxanthon, in der Hauptsache das Dimethylxanthon entsteht. Es müsste doch aus dem *o*-Homosalicylsäurephenylester (I) nach Graebe's Annahme einzig und allein das 4-Methylxanthon (II) hervorgehen. Da jedoch ausser diesem in bedeutend grösserer Menge noch ein Dimethylxanthon entsteht, dessen Constitution M. Schöpff als 4.5-Dimethylxanthon (III) festgestellt hat, so kommt man zu der vollkommen ungezwungenen Annahme, dass bei dieser Reaction zum grösseren Theil der Rest der Homosalicylsäure in Wirkung getreten ist unter Abspaltung des Phenolrestes.



Somit wird die Graebe'sche Auffassung der Xanthonreaction den Thatsachen nicht vollkommen gerecht. Zum Theil erfolgt die Reaction nach derselben, in der Hauptsache vollzieht sich die Umsetzung aber nach der Seifert'schen Annahme. Eine weitere Bestätigung findet die Letztere in der von mir bereits erwähnten Bildung des γ -Dinaphtoxanthons aus dem Phenylester der β -Oxynaphtoesäure.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3643 [1892].

Die vorliegenden Thatsachen zwingen, anzunehmen, dass die Xanthon-synthese nicht immer nach der von Graebe begründeten Bildungstheorie erfolgt, sondern dass sie in speciellen Fällen auch nach der Seifert'schen Annahme vor sich geht.

Die Richtigkeit dieser Letzteren ist gegenüber der Ersteren nur theilweise bewiesen. Dass aus dem Salicylid durch Erhitzen das Xanthon unter Kohlendioxydabspaltung entsteht, haben R. Meyer und H. Hoffmeyer¹⁾ dargethan. Ob aber aus den *o*-Oxycarbonsäurearylestern durch einfaches Erhitzen die Salicylide sich bilden, ist in Folge ihrer Zersetzlichkeit bei hoher Temperatur²⁾ nicht nachzuweisen. Vermuthlich entstehen sie und gehen sofort unter Kohlen-säureabspaltung in die Xanthone über.

Fasst man die Resultate der gesammten, die Bildung von Xanthonen aus *o*-Oxycarbonsäurearylestern behandelnden Arbeiten zusammen, so gelangt man zu nachstehenden Gesetzmässigkeiten:

I. Alle Phenolester von nicht substituirten *o*-Oxycarbonsäuren der Benzol- und Naphtalin-Reihe, welche im Phenolreste ebenfalls nicht substituirt sind, spalten bei andauerndem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt glatt das Phenolmolekül ab, unter Bildung derjenigen Xanthone, die sich aus den angewandten Oxycarbonsäuren herleiten lassen. (Xanthonbildung nach Seifert.)

Beweis: 1. Xanthon aus Salicylsäurephenylester von Seifert³⁾ und 2. γ -Dinaphtoxanthon aus 2.3-Oxynaphtoësäurephenylester, wie nachstehend beschrieben wird.

II. *o*-Oxycarbonsäurearylester⁴⁾, welche entweder im Rest der Oxycarbonsäure oder im Rest des Phenols oder in beiden substituirt sind, liefern Xanthone, bei deren Bildung das gesammte Estermolekül betheiligt ist.

Im Sinne eines substituirtten Phenolmoleküls reagirt hierbei auch das Naphtolmolekül.

Beweis: Die Arbeiten von Graebe⁵⁾, Graebe und Feer⁶⁾, Weber⁷⁾, Schöpff⁸⁾, v. Kostanecki⁹⁾, v. Kostanecki und

¹⁾ Diese Berichte 25, 2120, Fussnote 2 [1892].

²⁾ Goldschmidt, Monatsh. f. Chem. 4, 125 [1883].

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2], 31, 478 [1885].

⁴⁾ Es sind hierunter auch die durch Condensation der freien *o*-Oxycarbonsäuren mit den betreffenden Phenolen mittels Essigsäureanhydrid intermediär gebildeten Salolester einzureihen. Siehe auch W. Baumeister, diese Berichte 26, Fussnote 2 [1893].

⁵⁾ Diese Berichte 21, 501 [1888].

⁶⁾ Diese Berichte 19, 2612 [1886]. Ann. d. Chem. 257, 94 [1890].

⁷⁾ Diese Berichte 25, 1745 [1892].

⁸⁾ Diese Berichte 25, 3644, 3647 [1892].

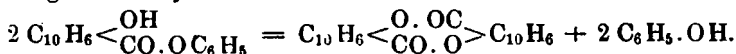
⁹⁾ Diese Berichte 27, 1989 [1894].

Nessler¹⁾, v. Kostanecki und Rutishauer²⁾ und Dreher und v. Kostanecki³⁾.

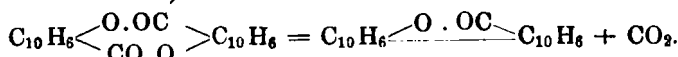
Eine Ausnahme macht die Bildung von 4.5-Dimethylxanthon aus Orthohomosalicylsäureester und diejenige von Xanthon aus Gaultheriasalol⁴⁾. Die erstere Abweichung dürfte in der leichten Entstehung des aus der Homosalicylsäure hervorgehenden Salicylids begründet sein⁵⁾. Auch die Xanthonbildung aus Gaultheriasalol ist vielleicht in ähnlicher Weise zu deuten.

Schliesslich sei auf ein Hilfsmittel hingewiesen, welches gestattet, die Constitution eines zu erwartenden Xanthons vorauszusagen. Dazu ist von vornherein nur zu wissen nöthig, ob der der Umwandlung unterliegende Oxycarbonsäureacylester sowohl mit seinem Oxycarbonsäurerest als auch mit seinem Phenolrest am Bau des Xanthonmoleküls beteiligt ist oder nicht, oder mit anderen Worten, ob die Reaction nach vorstehender Gesetzmässigkeit I. oder II. verläuft.

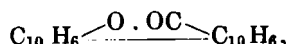
Im ersteren Falle, bei Abspaltung des Phenolrestes, ist zuerst Bildung des Salicylids anzunehmen:



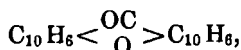
Dieses spaltet Kohlendioxyd in der Weise ab, dass sich intermediär ein Lacton⁶⁾ bildet:



Dieses Lacton soll, da bei der hohen Entstehungstemperatur unbeständig, sich in das Xanthon umlagern. Die Umlagerung vollzieht sich meiner Annahme nach so, dass nach Aufhebung der Verkettung zwischen Carbonyl und Sauerstoff,



das eine der beiden Ringsysteme sich im Formelbilde um 180° dreht, und nach weiterer Lösung der directen Verkettung der beiden Kohlenstoffringe,



einerseits das Sauerstoffatom und andererseits die Carbonylgruppe die Verkettung mit der betreffenden freigewordenen Kohlenstoffaffinität übernimmt.

¹⁾ Diese Berichte 24, 1894, 3983 [1891].

²⁾ Diese Berichte 25, 1648 [1892].

³⁾ Diese Berichte 26, 71 [1893].

⁴⁾ Diese Berichte 25, 3644, 3647 [1892].

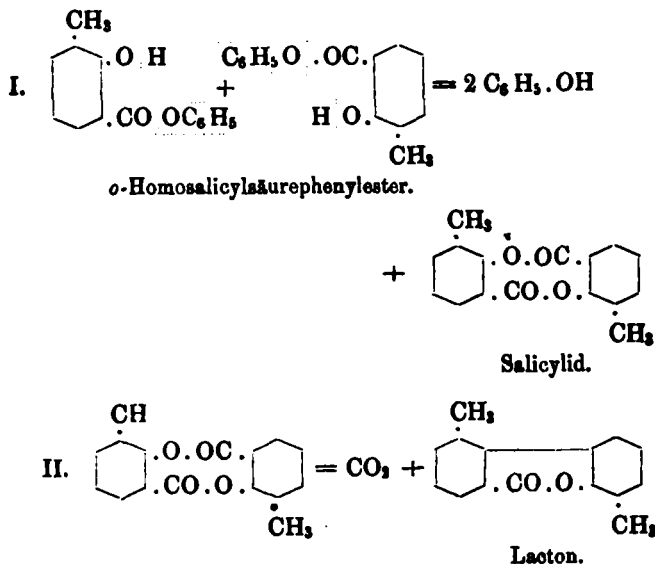
⁵⁾ R. Anschütz, Ann. d. Chem. 273, 93 [1893].

⁶⁾ Conform der Ansicht von V. Meyer und E. Spiegler, diese Berichte 17, 840 [1884], die einer lactonartigen Constitution der Xanthone das Wort redeten.

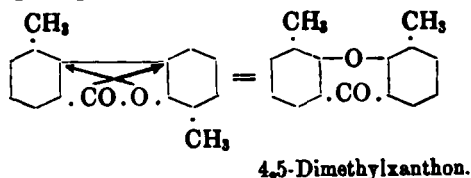
Im zweiten Falle, wenn das Estermolekül an der Xanthonbildung theilnimmt, tritt sofort Lactonbildung mit darauf folgender Umlagerung in das Xanthon ein.

Zur Erläuterung dieser Hypothese sollen einige praktische Beispiele dienen.

1. Aus dem *o*-Homosalicylsäurephenylester hat Schöpff¹⁾ das 4,5-Dimethylxanthon erhalten. Es reagierte also hier die Homosalicylsäure selbst unter Abspaltung des Phenols. Die Umsetzung würde sich folgendermaassen versinnlichen lassen:



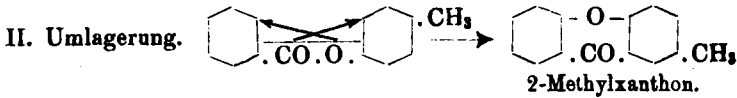
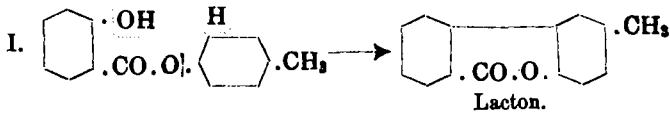
III. Umlagerung im Sinne der Pfeile:



2. Aus dem Salicylsäure-*p*-kresylester erhielten Graebe und Feer²⁾ das 2-Methylxanthon, dessen Bildung sich im Sinne meines Schemas nach folgenden Gleichungen abspielen würde:

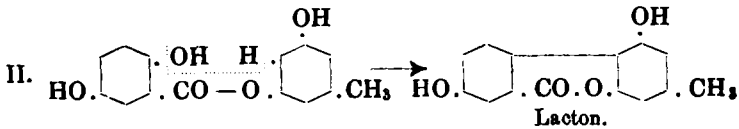
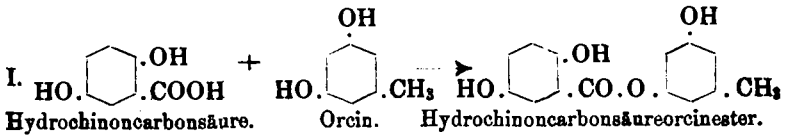
¹⁾ Diese Berichte 25, 3643 [1892].

²⁾ Diese Berichte 19, 2612 [1886].

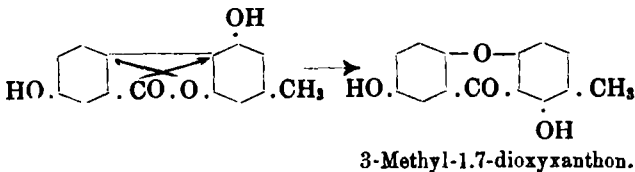


3. v. Kostanecki¹⁾ stellte durch Condensation von Hydrochinoncarbonsäure und Orcin ein Methylendiooxyxanthon dar, dem er die Constitution eines 3-Methyl-1.7-diooxyxanthons zuschreibt. Zu demselben Resultat führt meine Annahme.

Aus der Hydrochinoncarbonsäure und dem Orcin entsteht zuerst Hydrochinoncarbonsäureorcinester, der dann, unter Wasserabspaltung²⁾ intermediär das Lacton bildend, in das beständige 3-Methyl-1.7-diooxyxanthon übergeht:



III. Umlagerung.



Experimenteller Theil.

Reinigung der technischen β -Oxynaphtoësäure.

Bedingt durch ihre Darstellung, enthält die technische β -Oxynaphtoësäure β -Naphtol nebst anderen Verunreinigungen, die durch

¹⁾ Diese Berichte 27, 1993 [1894].

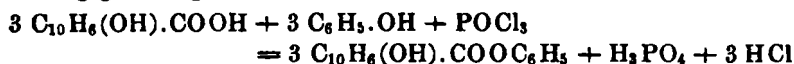
²⁾ Bei der Wasserabspaltung muss die v. Kostanecki'sche Beobachtung berücksichtigt werden, dass das zwischen den beiden Hydroxylgruppen befindliche Wasserstoffatom labiler als das zur reagirenden Hydroxylgruppe andere orthoständige Wasserstoffatom ist. Diese Berichte 27, 1991 [1894].

Umkrystallisieren aus Alkohol sich bei grösseren Quantitäten nicht entfernen lassen. Zur Reinigung wurde folgender, einfacher und zweckmässiger Weg beschritten.

145 g der technischen β -Oxynaphtoësäure wurden, fein gepulvert, kalt mit einer verdünnten Sodalösung (82 g calcinirtes Natriumcarbonat in 1500 g Wasser) geschüttelt. Nach einiger Zeit wurde das Unge löste abfiltrirt und die klare¹⁾ Natriumsalzlösung mit 75 g concentrirter Salzsäure (37.2 pCt. HCl) versetzt. Die entstandene Trübung wurde abfiltrirt. Diese neutrale Lösung wurde nach Zugabe von 6 g Thierkohle aufgekocht und nach dem Erkalten filtrirt. Durch diese Operation wurde sämmtlicher, hartnäckig anhaftender Farbstoff abgelöst und die durch Salzsäureüberschuss ausgefällte β -Oxynaphtoësäure nahezu rein weiss erhalten. Der Schmelzpunkt der so gereinigten Säure ist 214⁰.

Phenylester der β -Oxynaphtoësäure, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO} \end{matrix} \cdot OC_6H_5$.

Dieser Ester ist bisher noch nicht beschrieben worden. Er wurde als das Analoge der von Nencki²⁾ gewonnenen Salole nach der Umsetzungsleichung



dargestellt.

11.2 g β -Oxynaphtoësäure wurden mit 5.6 g Phenol zusammengesmolzen und langsam mit 3.2 g Phosphoroxchlorid vereinigt. Diese Mischung wurde zwei Stunden im Oelbade auf 130⁰ gehalten.

Die zerkleinerte Schmelze wurde nun mit Sodalösung ausgekocht und aus Alkohol + heissem Wasser umkrystallisirt. Die blätterförmigen Krystalle schmelzen bei 128—129⁰, nachdem sie bereits bei 125⁰ teigig geworden sind.

Zur Analyse³⁾ wurde die Substanz bei 105⁰ getrocknet.

0.2845 g Sbst.: 0.804 g CO₂, 0.1107 g H₂O. — 0.4855 g Sbst.: 1.3652 g CO₂, 0.2004 g H₂O.

$C_{17}H_{12}O_3$. Ber. C 77.24, H 4.59.
Gef. » 77.08, 76.68, » 4.32, 4.59.

Der β -Oxynaphtoësäurephenylester löst sich sehr leicht in heissem Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol und Toluol, Aether,

¹⁾ Sollte das Filtrat — was meistens der Fall ist — trübe durchlaufen, so schüttelt man dasselbe mit einigen Löffeln Magnesiumoxyd um und schickt nochmals durch ein Filter.

²⁾ D. R.-P. No. 38973.

³⁾ Dieser Ester ist äusserst schwer verbrennlich.

Eisessig, schwer in Petroläther, und ist nur in Wasser so gut wie unlöslich. Durch Kochen mit wässrigen Alkalien lässt sich der Ester nur unvollständig verseifen. Er ist in denselben, wenn auch schwer, löslich. Kohlensäure Alkalien greifen ihn überhaupt nicht an. In alkoholischer Lösung erhält man auf Zusatz von Natronlauge eine gelbe Natriumsalzlösung. Analysenrein wurde der Ester durch Destillation im Vacuum und Umkrystallisiren aus Essigester erhalten. Er destillirt unter dem verminderten Druck von 160 mm bei 257—261°. Der destillierte Ester ist lichtgelb.

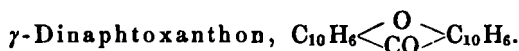
Acetylderivat, $C_{10}H_6(O.CO.CH_3).CO.O C_6H_5$. Die Darstellung dieses Acetylproductes erfolgte nach der Liebermann'schen¹⁾ Methode. Durch wenig Alkohol wurde dem erhaltenen Rohacetylproduct der anhaftende Farbstoff entzogen und dasselbe aus Essigester mehrmals umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der analysenreinen, bei 105° getrockneten Substanz liegt bei 186.5°.

0.2526 g Sbst.: 0.6845 g CO_2 , 0.1065 g H_2O .

$C_{19}H_{14}O_4$. Ber. C 74.48, H 4.62.

Gef. » 73.90, » 4.68.

Das Acetylderivat löst sich sehr leicht in Aceton, Essigester, Chloroform und Benzol, leicht in Aether, Methyl- und Aethyl-Alkohol und Eisessig. Es ist nahezu unlöslich in Wasser und Ligroin. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit gelber Farbe löslich. Gegen verdünnte, wässrige Alkalien ist es sehr beständig. Durch alkoholische Kalilauge wird es sofort verseift.



Die Synthese dieses Körpers führte ich gemäss den Seifert'schen Angaben der Xanthondarstellung so durch, dass ich in einem kleinen, mit Gasableitungsrohr versehenen Kölbchen 50 g β -Oxynaphtoessäurephenylester 10 $\frac{1}{2}$ Stunden im Oelbade zum Sieden erhitzte. Es spaltete sich zuerst nur wenig Kohlensäure, dagegen sehr viel Phenol ab, was der intermediären Bildung eines Salicylids vollkommen entsprechen würde. Nach dem Abdestilliren des entstandenen Phenols fand eine bei weitem stärkere Kohlensäureabspaltung statt. Nach der angegebenen Zeit hatte sowohl die Phenol- wie Kohlendioxyd-Abspaltung aufgehört. Ehe das Reactionsproduct zur Destillation kam, wurde es zweckmässig mehrere Male mit verdünnter Natronlauge ausgezogen zur Entfernung des gebildeten Phenols und des unverändert gebliebenen Esters. Bei neuerlicher Destillation ging bei 240° ein in gelben Nadelchen erstarrendes Product über, während ein grosser Theil des

¹⁾ Diese Berichte 11, 1619 [1878].

Rückstandes verkohlte. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig schmolzen die gelben Nadelchen glatt bei 240—241° zu einer braunen Flüssigkeit. Sie wurden zur Analyse bei 105° getrocknet.

0.3525 g Sbst.: 1.0963 g CO₂, 0.1311 g H₂O. — 0.0949 g Sbst.: 0.2956 g CO₂, 0.0352 g H₂O.

Dinaphtoxanthon, C₂₁H₁₂O₂. Ber. C 85.10, H 4.09.

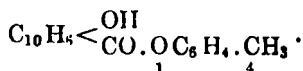
Phenonaphtoxanthon, C₁₇H₁₀O₂. » » 82.89, » 4.10.

Gef. » 84.82, 84.95, » 4.17, 4.16.

Das γ -Dinaphtoxanthon löst sich schwer in Alkohol, dagegen leicht in Eisessig. Die rothgelbe Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure zeigt, wie bereits v. Kostanecki hervorhob, keine Fluorescenz. Bei dem Erwärmen dieser Lösung tritt eine grüne Fluorescenz auf, doch ist dann bereits Sulfurirung des γ -Dinaphtoxanthons erfolgt.

Um eine weitere Bestätigung der vorstehend erläuterten Gesetzmässigkeiten zu erhalten, prüfte ich, ob die Graebe'sche Bildungstheorie auch in der Naphtalinreihe Geltung besitzt, indem ich das 2-Methylphenonaphtoxanthon aus dem β -Oxynaphtoessäure-*p*-kresylester darzustellen versuchte, was auch gelang.

Parakresylester der β -Oxynaphtoessäure,



Die Darstellung erfolgte analog derjenigen des Phenylesters, aus β -Oxynaphtoessäure und Parakresol. Der nach dem Ausziehen der nicht in Reaction getretenen β -Oxynaphtoessäure mittels Sodalösung und dem Uebertreiben des Kresols mit Wasserdampf zurückbleibende Rohester wurde aus Eisessig mehrfach umkrystallisirt. Die erhaltenen hellgelben Nadelchen schmolzen nach dem Trocknen über Phosphor-pentoxyd bei 90—90.5°.

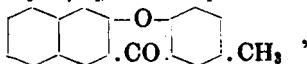
0.2298 g Sbst.: 0.6544 g CO₂, 0.1121 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₃. Ber. C 77.66, H 5.08.

Gef. » 77.66, » 5.48.

Der analysenreine Ester löst sich spielend in Aether, Methyl- und Aethyl-Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester, Benzol und Ligroin, schwer nur in Wasser. In concentrirter Schwefelsäure ist der Ester unverändert mit hellgelber Farbe löslich. Wird diese Lösung erwärmt, so tritt plötzlich unter Nachdunkelung eine gelbgrüne Fluorescenz auf. Kalte, kohlen-saure Alkalien wirken auf ihn nicht ein; heisse verseifen ihn, wenn auch unvollständig. Aetzende Alkalien verseifen ihn nach kurzer Zeit.

Das

2-Methyl- γ -phenonaphtoxanthon,

wurde nach derselben bei der Synthese des γ -Dinaphtoxanthons befolgten Arbeitsweise erhalten. Die Entfernung des beigemengten Esters ist hier bedeutend leichter, da der β -Oxynaphto \acute{e} s \ddot{a} ure-*p*-kresyl-ester weit schneller sich verseifen l \acute{a} sst als der Phenylester. Nach oftmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig resultirten schwach gelbe Kryst \acute{a} llchen, die bei 158—159 $^{\circ}$ schmolzen.

0.1321 g Sbst.: 0.4002 g CO $_2$, 0.0591 g H $_2$ O.

C $_{18}$ H $_{12}$ O $_2$. Ber. C 83.04, H 4.66.

Gef. » 82.62, » 4.99.

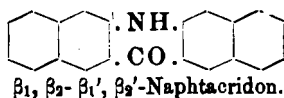
Dieses neue Methylphenonaphtoxanthon l \acute{o} st sich mit blaugr \ddot{u} ner Fluorescenz in Methyl-, Aethyl- und Amyl-Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Aether und Ligno \acute{i} n. Charakteristisch ist seine geringe Fluorescenz in benzolischer L \acute{o} sung.

614. E. Strobach: Ueber Naphtacridone und Naphtacridine.

[Mittheilung aus dem Laboratorium f \ddot{u} r Farbenchemie und F \ddot{a} rbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 4. December 1901.)

Bei der Untersuchung der 2,3-Amidonaphto \acute{e} s \ddot{a} ure erhielt R. M \ddot{o} hlau 1) im Jahre 1895 gelegentlich der Einwirkung von concentrirter Ammoniakl \acute{o} sung auf β -Oxynaphto \acute{e} s \ddot{a} ure (Schmp. 216 $^{\circ}$) einen in gelben, verfilzten Nadeln krystallisirenden K \acute{o} rper, der sich bei eingehenderem Studium als Naphtacridon C $_{10}$ H $_6$ $\left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle$ C $_{10}$ H $_6$, erwies. Schon R. M \ddot{o} hlau suchte dieses Naphtacridon in gr \ddot{o} sseren Quantit \acute{a} ten durch Erhitzen der β -Oxynaphto \acute{e} s \ddot{a} ure mit einer 35-procentigen Ammoniakfl \ddot{u} ssigkeit unter Druck zu erhalten, jedoch mit wenig zufriedenstellendem Erfolge. Die Entstehung dieses K \acute{o} rpers f \ddot{u} hrte er auf eine Condensation zwischen der entstandenen Amidonaphto \acute{e} s \ddot{a} ure oder des daraus durch Kohlens \ddot{a} ureabspaltung gebildeten β -Naphtylamins mit β -Oxynaphto \acute{e} s \ddot{a} ure zur \ddot{u} ck und schrieb dem Naphtacridon folgende Constitution zu:



1) Diese Berichte 28, 3096 [1895].