

Ber. Co 17.35, Br 47.03, N 16.47.

Gef. » 17.40, 17.87, » 46.76, 47.04, » 16.70, 16.70.

Rohes Octammin-diolnitrat wurde durch Verreiben mit Chlorammonium und wenig Wasser in Chlorid umgewandelt. Das umgefällte Chlorid zeigte Farbe und Eigenschaften von Octammin-diolchlorid und gab durch Spaltung mit bei 0° gesättigter Salzsäure Diaquotetramminkobaltichlorid $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ und Violeochlorid $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. O. de Vries, spreche ich für seine eifrige Unterstützung bei vorliegender Untersuchung meines besten Dank aus.

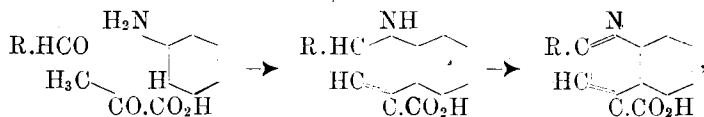
Zürich, Universitätslaboratorium, Oktober 1908.

606. W. Borsche: Über die Synthese α -substituierter Cinchoninsäuren nach Döbner.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1908.)

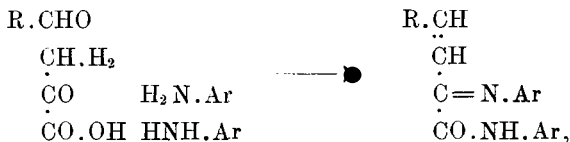
Wenn man ein primäres, aromatisches Amin mit freier Orthostellung unter geeigneten Bedingungen mit Brenztraubensäure und einem Aldehyd zusammenbringt, so kann die Reaktion zwischen diesen drei Komponenten, wie bereits Döbner¹⁾ beobachtet hat, in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen. Entweder vereinigt sich ein Molekül Brenztraubensäure mit einem Molekül Aldehyd und einem Molekül desamins unter Austritt von zwei Molekülen Wasser zu einer α -substituierten Dihydrocinchoninsäure, die sich dann spontan zur Cinchoninsäure oxydiert:



oder es reagiert ein Molekül Brenztraubensäure mit einem Molekül Aldehyd und zwei Molekülen Base unter Austritt von drei Molekülen Wasser und Bildung von Verbindungen, die von ihrem Entdecker

¹⁾ Ann. d. Chem. **242**, 265 ff. [1887].

als Anil-anilide β, γ -ungesättigter α -Ketonsäuren angesprochen wurden:



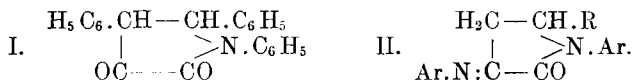
obgleich es ihm nicht gelang, durch hydrolytische Spaltung aus ihnen diese ungesättigten Säuren selbst zu gewinnen und so den experimentellen Beweis für die Richtigkeit seiner Annahme zu erbringen.

Auf Verbindungen, die zu diesen Döbnerschen »Anil-aniliden« augenscheinlich in allernächster Beziehung stehen, bin ich nun vor einiger Zeit gemeinsam mit Hrn. K. Roschke gestoßen gelegentlich einer Versuchsreihe, die die Darstellung α, β -disubstituierter Cinchoninsäuren und Chinolinbasen aus primären Aminen der aromatischen Reihe, Aldehyden und Homologen resp. Substitutionsprodukten der Brenztraubensäure zum Ziele hatte. Wir gingen bei diesen Versuchen zunächst von der Phenyl-brenztraubensäure aus, die sich nach den Angaben von E. Erlenmeyer jun. leicht in größeren Quantitäten gewinnen läßt. Sie lieferte uns in alkoholischer Lösung mit Benzaldehyd und Anilin außerordentlich glatt eine gut kristallisierende Substanz, die sich aber von der erwarteten, bereits auf anderem Wege erhaltenen α, β -Diphenylcinchoninsäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, sowohl in ihren Eigenschaften wie auch in ihrer Zusammensetzung deutlich unterschied. Letztere entsprach der Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Wir glaubten infolgedessen zunächst, in der analysierten Verbindung das primäre Reaktionsprodukt, die Dihydro- α, β -diphenylcinchoninsäure, in den Händen zu haben, und versuchten u. a., durch Destillation mit Natronkalk Kohlendioxyd daraus abzuspalten und so zum Dihydrodiphenylchinolin selbst zu gelangen. Zu unserer Überraschung erhielten wir aber dabei keine Base, sondern einen schön kristallisierenden, ungesättigten Kohlenwasserstoff, Stilben. Dihydrodiphenylchinolin-carbonsäure konnte also in der fraglichen Substanz keinesfalls vorliegen. Und da Stilben auf ganz ähnlichem Wege aus einem anderen Derivat der Phenylbrenztraubensäure, nämlich aus Diphenyl- α -oxobutyrolacton erhalten worden ist¹⁾:



¹⁾ E. Erlenmeyer jun., diese Berichte **31**, 2223 [1898].

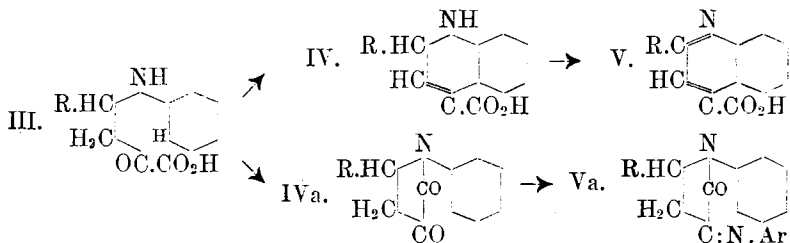
wurde es uns sehr wahrscheinlich, daß in der Verbindung $C_{22}H_{17}O_2N$ ein stickstoffhaltiges Analogon dieses Oxolactons, ein »Oxolactam« folgender Konstitution [I] vorläge:



In der Tat hat sich bei der Weiterführung der Untersuchung, über die wir später im Zusammenhange berichten werden, das Verhalten sowohl dieses Körpers wie auch einer ganzen Anzahl anderer aus substituierten Brenztraubensäuren, aromatischen Aldehyden und primären, aromatischen Basen dargestellter Verbindungen mit dieser Annahme völlig übereinstimmend erwiesen.

Diese Tatsache scheint mir nun aber auch geeignet, die Natur der bisher rätselhaften Verbindungen aufzuklären, die als unerwünschte Nebenprodukte bei der Darstellung α -substituierter Cinchoninsäuren nach der Döbnerschen Methode auftreten. Sie führt zu dem Schluß, daß in ihnen nicht Anil-anilide β,γ -ungesättigter α -Ketonsäuren, sondern Kondensationsprodukte primär gebildeter Oxolactame mit einem zweiten Molekül Base vorliegen, daß sie nicht die ihnen von Döbner zugeschriebene, sondern eine der Formel II entsprechende Konstitution besitzen. Dann ergibt sich für den Verlauf der Reaktion zwischen Brenztraubensäure, Aldehyden und primären, aromatischen Aminen, die unter dem Namen der Döbnerschen Synthese α -alkylierter Cinchoninsäuren bekannt ist, folgendes Gesamtbild:

Brenztraubensäure, Aldehyd und Amin vereinigen sich zunächst unter Austritt eines Moleküls Wasser zu einer γ -Anilido- α -ketonsäure [III]. Diese kann nun auf zweifache Weise ein zweites Molekül Wasser abspalten, entweder, indem die Carbonylgruppe den Sauerstoff, die ihr benachbarte Methylengruppe und der aromatische Rest den Wasserstoff dazu liefern [IV], oder aber, indem die Carboxylgruppe mit der Imidogruppe unter Lactambildung reagiert [IVa]. Aus IV entsteht dann durch Verlust von H_2 die Cinchoninsäure [V], aus IVa durch Kondensation mit einem zweiten Molekül Base ein Anil [Va]:



Die Synthese α -substituierter Cinchoninsäuren mit Hilfe dieses Verfahrens müßte also durch alle Umstände begünstigt werden, welche die Schließung des Pyridinringes befördern, beziehungsweise die intramolekulare Amidbildung zurückdrängen; oder, mit anderen Worten, der Verlauf der Reaktion wird abhängen einestheils von der Neigung des angewandten Amins, den Pyridinring anzugliedern, andertheils von den äußeren Bedingungen, unter denen sie sich vollzieht, namentlich von der Natur des Lösungsmittels, in dem, und von der Temperatur, bei welcher sie vor sich geht.

Diese Folgerungen werden bis zu einem gewissen Grade bereits durch die von Döbner veröffentlichten Beobachtungen¹⁾ bestätigt. Er fand z. B., daß β -Naphthylamin, in welchem das der Amidogruppe benachbarte Wasserstoffatom bekanntlich besonders beweglich ist, auch besonders gute Ausbeuten an Cinchoninsäure liefert [53 % der Theorie, α -Naphthylamin dagegen nur 30 %!], und daß ganz allgemein in ätherischer Lösung und in der Kälte die Bildung der »Anil-anilide« überwiegt, während in alkoholischer Lösung und in der Wärme die Cinchoninsäurebildung zur Hauptreaktion wird. Dennoch schien es mir wünschenswert, die hier vorliegenden Verhältnisse von den oben gegebenen Gesichtspunkten aus experimentell noch etwas eingehender zu studieren, da Döbner bei seinen Untersuchungen gerade metasubstituierte Aniline, bei denen die Cinchoninsäurebildung ähnlich leicht wie beim β -Naphthylamin eintreten sollte, kaum berücksichtigt und von negativ substituierten nur die drei Amidobenzoesäuren dazu herangezogen hat. Ich habe darum außer *m*-Toluidin und *m*-Amidophenol auch die drei Chloraniline, *m*- und *p*-Amidoacetophenon und die drei Nitroaniline mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure reagieren und die Reaktion in allen Fällen nicht nur in Alkohol, sondern auch in Eisessig vor sich gehen lassen und dabei Folgendes beobachtet:

1. *m*-Toluidin und *m*-Amido-phenol ergaben in der That, wie ich erwartet hatte, erheblich bessere Ausbeuten an den entsprechenden Cinchoninsäuren als die von Döbner untersuchten Isomeren [*m*-Toluidin 38 % der Theorie, *p*-Toluidin nach Döbner und Gieseke 17 %; *m*-Amidophenol 57 % der Theorie, *o*-Amidophenol nach Döbner und Fettback 9 %]. Die Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel an Stelle des Alkohols erwies sich in beiden Fällen als unvorteilhaft; die Ausbeute an Cinchoninsäure sank dadurch beim *m*-Toluidin auf etwa 26 %, beim *m*-Amidophenol auf 34 % der theoretisch zu erwartenden.

2. Von den drei Chlor-anilinen gab die *m*-Verbindung die meiste Chinchoninsäure, etwa 10 % der Theorie in alkoholischer, 25 %

¹⁾ Ann. d. Chem. **242**, 265 [1887], **249**, 98 [1888], **281**, 1 [1894].

in essigsaurer Lösung. *o*-Chlor-anilin reagierte überhaupt nicht in der gewünschten Weise. *p*-Chlor-anilin lieferte 4% bzw. 9% Säure.

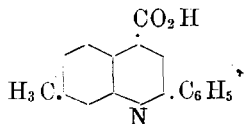
3. Aus *m*-Amido-acetophenon konnte ich weder in Alkohol noch in Eisessig eine α -Phenylacetylchinchoninsäure gewinnen. Aus *p*-Amido-acetophenon bildete sich in ersterem nur etwas »Oxolactam-anil«, in letzterem außer diesem ca. 20% α -Phenyl-*p*-acetylchinchoninsäure.

4. Die drei Nitroaniline endlich ließen sich überraschenderweise trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure überhaupt nicht zu Cinchoninsäuren vereinigen: *o*-Nitroanilin wurde unverändert zurückgewonnen, die *m*- und *p*-Verbindung lieferten sowohl in Alkohol wie in Essigsäure nur die Oxolactame resp. die zugehörigen Anile.

Vielleicht habe ich Gelegenheit, später noch einmal auf diesen Gegenstand zurückzukommen und die in vorliegender Mitteilung veröffentlichten Versuchsreihen nach verschiedenen Richtungen zu erweitern und zu vervollständigen. Im übrigen dürfte aber auch das bisher gesammelte Beobachtungsmaterial genügen, um darzutun, daß Döbners Anschauung über die Allgemeingültigkeit der von ihm aufgefundenen Cinchoninsäure-Synthese¹⁾ wenigstens bezüglich der dafür in Frage kommenden primären, aromatischen Amine doch einiger Einschränkung bedarf.

Experimentelles.

I. α -Phenyl-*m*-methyl-cinchoninsäure,
aus *m*-Toluidin.



2.2 g Benzaldehyd und 1.8 g Brenztraubensäure in 30 ccm Alkohol wurden mit 2.2 g *m*-Toluidin in 20 ccm Alkohol vermischt und einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann mit Wasser verdünnt und etwas eingeeengt. Die Mischung schied beim Erkalten erst etwas braunes Öl, darauf die gebildete Cinchoninsäure in weißen Kristallwarzen ab; die Mutterlauge davon gab bei weiterem Eindampfen nur ein zähes, dunkelgefärbtes Harz.

Die rohe Säure wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, von der Hauptmenge der öligen Verunreinigungen durch Filtration und vom Rest durch Extraktion der alkalischen Flüssigkeit mit Äther befreit, dann, da sie in verdünnter, warmer Salzsäure ziemlich löslich ist, heiß

¹⁾ Ann. d. Chem. **249**, 99 [1888].

mit Essigsäure gefällt und schließlich wiederholt aus verdünntem Alkohol oder Essigsäure umkrystallisiert. Weißes Krystallpulver vom Schmp. 212—214°, Ausbeute 2 g. Zur Analyse wurde die Substanz einige Stunden bei 110—120° getrocknet.

0.2000 g Sbst.: 0.5674 g CO₂, 0.0903 g H₂O.

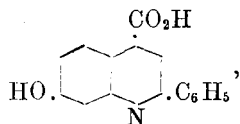
C₁₇H₁₃O₂N. Ber. C 77.52, H 4.98.

Gef. » 77.37, » 5.05.

Die gleichen Mengen der Komponenten wurden auch in 40 ccm Eisessig gelöst, im übrigen aber unter denselben äußeren Bedingungen mit einander in Reaktion gebracht und wie oben weiter verarbeitet.

Die Ausbeute an Cinchoninsäure betrug aber in diesem Fall nur 1.4 g.

II. α -Phenyl-*m*-oxy-cinchoninsäure,
aus *m*-Amido-phenol.



2.2 g Benzaldehyd und 1.8 g Brenztraubensäure, mit 30 ccm Alkohol verdünnt, wurden auf dem Wasserbade erwärmt und allmählich eine Lösung von 2.2 g reinem *m*-Amidophenol in 30 ccm Alkohol hinzugefügt. Nach wenigen Minuten begann die Abscheidung eines gelblichen, krystallinischen Produktes. Als sich nach etwa einstündigem Erhitzen seine Menge nicht mehr zu vermehren schien, wurde erkalten gelassen, abgesaugt und die auf dem Filter zurückgebliebene Cinchoninsäure gut mit Alkohol und Äther ausgewaschen; Ausbeute daran 3 g.

Das rotgelbe Filtrat davon blieb bei weiterem Erwärmen unverändert. Es gab beim Verdünnen mit Wasser einen rötlichen, flockigen Niederschlag (2.7 g), der sich glatt in verdünnter Natronlauge löste und sich nach einiger Zeit zu einem spröden, leicht zerreiblichen Harz zusammenballte. Er wurde vorläufig nicht weiter untersucht.

Bei dem in essigsaurer Lösung angestellten Parallelversuch betrug die Ausbeute an α -Phenyl-*m*-oxycinchoninsäure nur 1.8 g. Auch hier fanden sich in den Mutterlaugen erhebliche Mengen eines amorphem, stark gefärbten Nebenprodukts, das sich aber zum Unterschied von dem in Alkohol entstandenen als alkalionlöslich erwies.

α -Phenyl-*m*-oxy-cinchoninsäure wird leicht von Alkalilauge und Alkalicarbonatlösung, nur schwer dagegen von heißer, verdünnter Salzsäure aufgenommen (von 500 ccm 2-*n*-Säure etwa 1 g). Aus letzterer krystallisiert sie beim Erkalten als gelbliches Krystallmehl wieder aus. In den üblichen organischen Solvenzien ist sie praktisch unlöslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 333—334°.

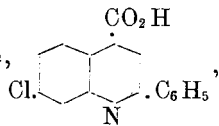
0.1640 g Sbst.: 0.4334 g CO₂, 0.0646 g H₂O.
 C₁₆H₁₁O₃N. Ber. C 72.42, H 4.18.
 Gef. » 72.08, » 4.40.

Beim Schmelzen spaltet die Säure glatt Kohlensäure ab und verwandelt sich in α -Phenyl-*m*-oxy-chinolin.

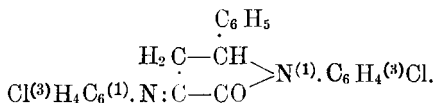
4 g Säure wurden in einem Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage vorsichtig bis zum Aufhören der Gasentwicklung erhitzt, dann unter stark vermindertem Druck destilliert. Das Phenyloxychinolin ging dabei größtenteils als schwach gefärbtes, schnell erstarrendes Öl über, ein kleiner Teil sublimierte in schönen, farblosen Nadeln. Es ist ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, Aceton, Essigsäure, Äthylacetat, schwer in Benzol; aus verdünntem Aceton wurde es in schwach gelblichen, bei 229–230° schmelzenden Nadeln erhalten; Ausbeute ca. 85 % der Theorie.

0.1869 g Sbst.: 0.5584 g CO₂, 0.0866 g H₂O.
 C₁₅H₁₁ON. Ber. C 81.40, H 5.01.
 Gef. » 81.48, » 5.18.

IIa. α -Phenyl-*m*-chlor-cinchoninsäure,
 aus *m*-Chlor-anilin.



2.2 g Benzaldehyd, 1.8 g Brenztraubensäure und 2.5 g *m*-Chloranilin wurden in 30 ccm Alkohol in der wiederholt beschriebenen Weise mit einander kondensiert. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches krystallisierten farblose Nadelchen aus, die bei der Behandlung mit verdünnter Alkalilauge größtenteils ungelöst blieben. Sie wurden aus siedendem Eisessig (60 ccm) umkrystallisiert, schmolzen bei 199–200° und erwiesen sich durch ihren Stickstoffgehalt als β' -*m*-Chloranil des α -Phenyl-*N*-[*m*-chlorphenyl]- α' , β' -diketopyrrolidins,



Ausbeute 0.85 g.

0.2115 g Sbst.: 13.2 ccm N (15°, 751 mm).
 C₂₂H₁₆ON₂Cl₂. Ber. N 7.13. Gef. N 7.18.

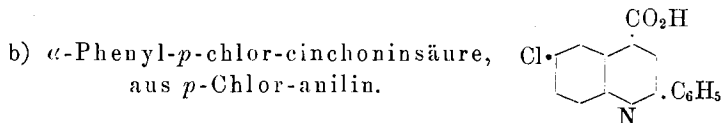
Die von diesem Körper abfiltrierte alkoholische Reaktionsflüssigkeit wurde vorsichtig mit Wasser versetzt. Dabei schied sich eine durch ölige Beimengungen verunreinigte krystallinische Säure ab. Sie wurde mit verdünnter Natriumcarbonatlösung aufgenommen, vom Öl abfiltriert, mit Salzsäure wieder ausgefällt und wiederholt aus Alkohol, in dem sie in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte nur wenig lös-

lich ist, umkrystallisiert. Farblose Nadelchen, die bei 244—246° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen; Ausbeute 0.6 g.

0.1645 g Sbst.: 0.0829 g AgCl.

$C_{16}H_{10}O_2NCl$. Ber. Cl 12.50. Gef. Cl 12.47.

Sehr viel glatter gelingt die Darstellung der α -Phenyl-*m*-chlorcinchoninsäure, wenn man dabei den als Lösungsmittel fungierenden Alkohol durch Eisessig ersetzt. Das Reaktionsgemisch, eine Stunde erwärmt und dann eine Nacht lang sich selbst überlassen, hatte am anderen Morgen reichlich farblose Krystallnadeln abgesetzt, die bis auf einen geringen Rest von warmer Natriumcarbonatlösung aufgenommen wurden. Das Gelöste (1.4 g) erwies sich nach dem Wiederausfällen und Umkrystallisieren als reine α -Phenyl-*m*-chlorcinchoninsäure; der Rückstand (0.2 g) war identisch mit dem unter den früheren Bedingungen vorwiegend entstandenen Pyrrolidinderivat.



Die Mengenverhältnisse der Reagenzien und die Anordnung der Versuche wurden für die Darstellung der α -Phenylcinchoninsäure aus *p*-Chloranilin ganz ebenso gewählt wie bei den Isomeren.

Aus der alkoholischen Lösung setzten sich bereits während des Erwärmens farblose, alkaliumlösliche Nadelchen von α -Phenyl-*N*-[*p*-chlorphenyl]- α' , β' -diketopyrrolidin- β' -*p*-chloranil ab, etwa 0.7 g, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig sich bei 203—204° verflüssigten.

0.1821 g Sbst.: 11.5 ccm N (16°, 751 mm).

$C_{22}H_{16}ON_2Cl_2$. Ber. N 7.13. Gef. N 7.27.

Das Filtrat davon gab auf Zusatz von Wasser eine braune, erst ölige, aber bald erstarrende Fällung, die durch Aufnehmen mit Natriumcarbonat, Wiederausfällen mit Salzsäure und Krystallisation gereinigt wurde. So wurden 0.2 g weiße Krystallkörner von α -Phenyl-*p*-chlorcinchoninsäure erhalten; sie begannen sich beim Erhitzen von 225° ab allmählich dunkel zu färben und waren bei 243° geschmolzen.

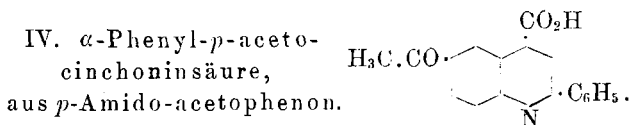
0.1176 g Sbst.: 0.2913 g CO₂, 0.0419 g H₂O.

$C_{16}H_{10}O_2NCl$. Ber. C 67.71, H 3.55.

Gef. » 67.56, » 3.98.

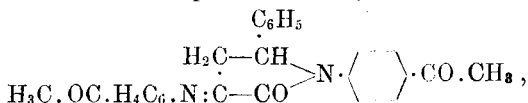
Das Reaktionsgemisch von dem in essigsaurer Lösung angestellten Versuch wurde nach Vollendung der Kondensation bis zu bleibender

Trübung mit Wasser verdünnt und das allmählich auskrystallisierende Produkt nach einigen Tagen abfiltriert. Durch Extraktion mit warmer, verdünnter Alkalilauge ließen sich 0.5 g α -Phenyl-*p*-chlor-cinchoninsäure daraus isolieren. Der alkaliumlösliche Rückstand war ein Gemisch verschiedener Substanzen, unter denen sich aber das so leicht zu charakterisierende Pyrrolidonanil nicht auffinden ließ.



2.7 g *p*-Amidoacetophenon wurden mit den äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und Brenztraubensäure in alkoholischer Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei schieden sich allmählich 0.5 g einer neutralen Verbindung ab, die aus Essigsäure in farblosen, bei 238—239° schmelzenden Nadelchen erhalten wurde und die Zusammensetzung eines

α -Phenyl-*N*-[*p*-acetophenyl]- α' , β' -diketopyrrolidin-
 β' -*p*-acetoanils,



besaß:

0.1314 g Subst.: 0.3673 g CO₂, 0.0658 g H₂O.

C₂₆H₂₁O₃N₂. Ber. C 76.24, H 5.17.

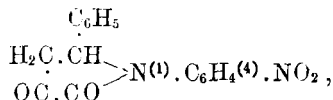
Gef. » 76.23, » 5.60.

Eine Cinchoninsäure war daneben nicht in nachweisbarer Menge gebildet worden. Sie entstand aber in verhältnismäßig guter Ausbeute (1.2 g), als ich bei einem zweiten Versuch Eisessig als Verdünnungsmittel anwandte. In diesem Fall blieb das Reaktionsgemisch auch nach dem Erkalten klar und schied erst beim Verdünnen einen krystallinischen Niederschlag ab, der sich beim Erwärmen mit Wasser und Natriumcarbonat größtenteils wieder löste. Auf dem Filter blieben 0.4 g Rückstand, der nach dem Umkrystallisieren in allen seinen Eigenschaften mit dem in alkoholischer Lösung gewonnenen Produkt übereinstimmte. Aus dem Filtrat davon fällte Salzsäure die gesuchte α -Phenyl-*p*-aceto-cinchoninsäure in weißen Krystallflocken. Sie lösten sich ziemlich leicht in warmem Alkohol und kamen beim Erkalten in farblosen, bei ca. 200° schmelzenden Nadelchen wieder heraus. Sie enthielten nach zweitägigem Trocknen im Vakuumex-

m-Nitroanilin langsam zersetzt. Irgend ein anderes charakterisierbares Reaktionsprodukt ließ sich neben ihr nicht auffinden.

c) Benzaldehyd, Brenztraubensäure und *p*-Nitro-anilin.

Benzaldehyd (2.2 g), Brenztraubensäure (1.8 g) und *p*-Nitroanilin vereinigen sich, wenn man sie in Alkohol (ca. 50 ccm) löst und einige Stunden erwärmt, zu α -Phenyl-*N*-[*p*-nitrophenyl]- α' , β' -diketopyrrolidin,



das zum Teil schon während der Reaktion, vollständig beim Erkalten auskristallisiert und durch Umlösen aus Alkohol oder Essigsäure in gelben Nadeln vom Schmp. 188—189° erhalten wird.

0.1506 g Sbst.: 0.3570 g CO₂, 0.0554 g H₂O. — 0.1696 g Sbst.: 14.7 ccm N (20°, 738 mm).

C₁₆H₁₂O₄N₂. Ber. C 64.83, H 4.07, N 9.48.

Gef. » 64.73, » 4.12, » 9.62.

In Eisessig oder Ameisensäure (spez. Gew. 1.22) ging dagegen die Kondensation sogleich weiter; es bildete sich das *p*-Nitranyl obiger Verbindung, das kaum löslich in Alkohol, Toluol, Eisessig und Essigester ist, dagegen von Chloroform und Aceton ziemlich reichlich aufgenommen wird. Es kristallisiert aus Chloroform + Alkohol in gelben, glänzenden Nadelchen und schmilzt unter Dunkelfärbung und Zersetzung bei 220—221°.

607. J. Herzig und K. Klimosch: Über die beiden isomeren Monoalkyläther des Euxanthons.

(Eingegangen am 3. November 1908.)

Mit Rücksicht auf einige in der letzten Zeit erschienene Publikationen halten wir es für angezeigt, einige Tatsachen aus einer noch nicht abgeschlossenen Arbeit über obiges Thema schon jetzt mitzuteilen.

Beim Euxanthon (I) ist es Herzig¹⁾ gelungen, zwei isomere Monoäthyläther darzustellen, einen gelben, in Alkalien unlöslichen (II) und einen weißen, in Alkalien leicht löslichen (III). Bei den Methyl-

¹⁾ Monatsb. f. Chem. **12**, 101 [1891].