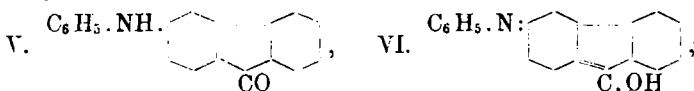


kurzes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in das Acetyl-Derivat umgewandelt. Dieses krystallisierte gut aus Alkohol in hellgelben, glänzenden, dicktafeligen Krystallen, welche bei 203° schmolzen und mit Alkohol fast farblose, schwach blau fluorescierende Lösungen gaben, die auf Zusatz eines Tropfens Säure gelb mit grüner Fluorescenz werden. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf ein Isomeres oder Polymeres des Acetoxy-phenyl-acridins stimmen.

(C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>. Ber. C 80.51, H 4.79, N 4.47.

Gef. » 80.34, » 4.79, » 5.28.

Der Körper hat basischen Charakter und löst sich in kalter, verdünnter Mineralsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst unter Abspaltung der Acetyl-Gruppe mit orangegelber Farbe ohne Fluorescenz. Durch Aussalzen der sauren Lösung mit festem Kochsalz erhält man ein schön rotes, in Nadeln krystallisierendes Chlorid. Verdünnte und konzentrierte Laugen lösen schön rot ohne sichtbare Fluorescenz. Möglicherweise ist der Körper ein durch *ortho*-Kondensation entstandenes *p*-Anilino-diphenylenketon (Formel V), dessen Alkalisalze sich vielleicht



von einer tautomeren *para*-chinoiden Form VI ableiten.

Ob diese Hypothese, die uns wegen der Eigenschaften des Körpers besser gerechtfertigt erscheint als diejenige eines Diacridin-Derivates, richtig ist, muß die Zukunft lehren.

Lausanne, Org. Lab. der Universität, 25. September 1912.

**466. F. Kehrman: Über die Äther und Ester der Phthaleine und Benzeine des Orcins. Vorläufige Mitteilung.**  
[Gemeinsam mit E. Acker, J. Knop und M. Günther bearbeitet.]

(Eingegangen am 19. November 1912.)

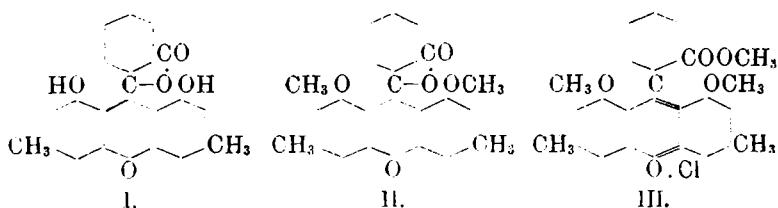
Wie Richard Meyer und H. Meyer<sup>1)</sup> in einer ausgezeichneten Untersuchung festgestellt haben, besteht das von E. Fischer<sup>2)</sup> entdeckte Orcin-phthalein aus einem Gemenge der drei von der Theorie vorausgesehenen Isomeren, für welche die genannten Forscher eine elegante Trennungsmethode angegeben haben.

Die interessanten Eigenschaften des vollkommen ätherifizierten Fluoresceins<sup>3)</sup> haben mich schon vor einigen Jahren veranlaßt, die

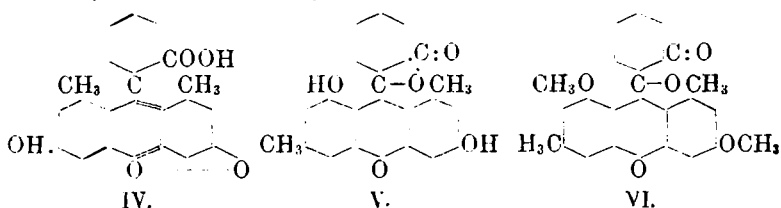
<sup>1)</sup> B. 29, 2627 [1896].    <sup>2)</sup> A. 183, 63.    <sup>3)</sup> A. 372, 326 [1910].

Äther der Orcin-phthaleine in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, und Hr. E. Acker<sup>1)</sup> hat auf meine Veranlassung vor etwa 3 Jahren im Laboratorium der Chemie-Schule in Mülhausen i. Els. eine vorläufige Untersuchung der Äther und Ester dieser Körper durchgeführt. Diese Arbeit haben nun die HHrn. M. Günther und J. Knop fortgesetzt, während letzterer außerdem die bisher unbekanntes Benzeine des Orcins dargestellt und deren Äther studiert hat.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf das Natriumsalz des  $\alpha$ -Orcin-phthaleins, dessen Konstitution (Formel I) durch A. v. Baeyer bewiesen wurde, führt zu einem in Laugen unlöslichen Dimethyl-äther (Formel II). Mit Säuren gibt dieser dunkelrote, durch wenig Wasser hydrolysierbare Oxonium-Salze. Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäure verwandelt ihn in ein dunkelrotes Esterchlorid (Formel III), dessen auffallende Eigenschaften im experimentellen Teil näher beschrieben sind.



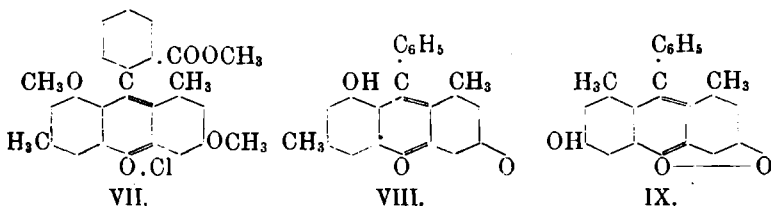
Das  $\gamma$ -Orcin-phthalein (Formel IV), für welches eine einfache Reinigungsmethode gefunden wurde, setzt sowohl der Ätherifizierung in alkalischer Lösung durch Jodmethyl, wie der Esterifizierung durch Methylalkohol und Salzsäure einen derartigen Widerstand entgegen, daß es uns bisher nicht gelungen ist, die gesuchten Derivate in zur Untersuchung genügenden Mengen darzustellen. Es erübrigt noch, die Einwirkung von Methylsulfat zu probieren. Hingegen liefert das  $\beta$ -Orcin-phthalein (Formel V) ohne Schwierigkeit Äther und Ester (Formel VI und VII).



Durch Zusammenschmelzen von Orcin mit Benzoesäure und Chlorzink wurden  $\beta$ - und  $\gamma$ -Benzein (Formel VIII und IX) erhalten,

<sup>1)</sup> E. Acker, Mülhausen i. Els., Diplom-Arbeit 1910.

während die Bildung des  $\alpha$ -Derivats nicht sicher nachgewiesen werden konnte.



### Experimenteller Teil.

#### $\alpha$ -Orcin-phthalein-methylester.

Das Sulfat wurde durch 3-stündiges Erhitzen von 1 Tl. Phthalein, 5 Tln. konzentrierter Schwefelsäure und 20 Tln. Methylalkohol am Rückflußkühler erhalten. Die dunkelbraunrote Lösung schied beim Verdunsten des Alkohols an der Luft in einer Porzellanschale schokoladenbraune Nadeln des Salzes ab. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, verwandelt sich jedoch langsam damit in der Kälte, schnell in der Wärme in eine schwarze Base. Konzentrierte Schwefelsäure löst bräunlich-blutrot; wenig Wasser bewirkt fast völlige Ausscheidung des Sulfats in braunroten Flocken, welche sich mit viel Wasser dunkel färben. Laugen lösen mit violetter Farbe, wie  $\alpha$ -Orcinphthalein. Das ebenfalls bräunlich-blutrote Oxonium-Sulfat des letzteren, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, wird durch wenig Wasser unter Ausscheidung des weißen Phthaleins entfärbt (Unterschied von dem Ester).  $\alpha$ -Orcinphthalein scheint nur in der Lactonform zu existieren.

#### Dimethyl- $\alpha$ -orcinein-phthalein (Formel II).

Die Lösung von 1 Tl. Phthalein in verdünnter Natronlauge wurde unter Quecksilber-Abschluß mit 1 Tl. Jodmethyl rückfließend bis zum Verschwinden des letzteren erhitzt, nochmals mit Natronlauge und Jodmethyl versetzt und wieder erhitzt. Der als weißes krystallinisches Pulver ausgeschiedene Dimethyläther wurde abfiltriert, mit heißer verdünnter Lauge und dann mit Wasser gewaschen. Schneeweißes fein krystallinisches, in den meisten Lösungsmitteln fast unlösliches Pulver, welches, erhitzt, gegen 300° grau zu werden beginnt, jedoch bei 365° noch nicht schmilzt. In Alkalien und in konzentrierter Salzsäure unlöslich, löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit bräunlich-blutroter Farbe, schon durch das doppelte Volumen Wasser fast völlig unter Entfärbung fällbar. Neigung zur Bildung von Oxonium-Salz noch geringer, wie beim freien  $\alpha$ -Orcinphthalein. Zur Analyse wurde der Körper bei 120° getrocknet.

$C_{24}H_{20}O_5$ . Ber. C 74.23, H 5.15.  
Gef. » 74.22, » 5.21.

Dimethyl- $\alpha$ -orcin-phthalein-methylester (Formel III).

Die Überführung des Dimethyl- $\alpha$ -orcinphthaleins in den Methylester wurde entweder durch 8-stündiges Erhitzen von 1 Tl. mit 10 Tln. Methylalkohol und 5 Tln. konzentrierter Schwefelsäure, oder durch 4 Wochen langes Stehenlassen einer bei 0° mit Salzsäure-Gas gesättigten methylalkoholischen Suspension, unter zeitweiligem Einleiten von Salzsäure-Gas, erreicht. In beiden Fällen wurde die dunkelrotbraune Lösung in großen Schalen der freiwilligen Verdunstung überlassen, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure angerührt, abgesaugt und nun mit heißer sehr verdünnter Salzsäure wiederholt ausgezogen, die Filtrate mit festem Kochsalz ausgesalzen, abgesaugt, mit heißer sehr verdünnter Salzsäure aufgelöst, filtriert und mit konzentrierter Salzsäure bis zur Trübung versetzt. Nach einigen Stunden war das Chlorid des Esters in rotbraunen glänzenden langen Nadeln auskristallisiert. In kaltem Wasser lösen sich diese Krystalle nur teilweise unzersetzt mit gelbbrauner Farbe; diese Lösung trübt sich schnell zunehmend unter Hydrolyse und Ausscheidung eines grünlichen Niederschlags. Gegen warmes Wasser gleiches Verhalten. Auf Zusatz von Natriumacetat im Überschuß zur schwach salzsauren rotbraunen Lösung trat sofort Zersetzung ein, indem sich die Base als dunkelblauer flockiger Niederschlag ausscheidet, der beim Erwärmen oder längerem Stehen teilweise entfärbt wird. In verdünnter heißer Salzsäure löst sich das Chlorid, falls man Kochen oder längeres Erhitzen vermeidet, mit bräunlich orangeroter Farbe unzersetzt auf. Erhitzt man zu lange, so tritt partielle Verseifung ein, und Dimethyl- $\alpha$ -orcin-phthalein scheidet sich aus. Auf Zusatz von kalter verdünnter Natronlauge zur klaren Lösung des Chlorids in verdünnter Salzsäure entsteht sofort ein voluminöser dunkelblauer flockiger Niederschlag, der beim Schütteln mit Äther von diesem mit intensiv blauvioletter Farbe aufgenommen wird; wahrscheinlich liegt hier eine Chinol-Form oder vielleicht auch Chinhydron-Form der Base vor. Schüttelt man die violette ätherische Lösung der Base wieder mit verdünnter Salzsäure, so bildet sich sofort das Ester-Chlorid zurück, ein Beweis, daß die blaue Form der Base in naher konstitutioneller Beziehung zum Salz steht. Konzentrierte Schwefelsäure löst gelblich blutrot, auf Wasserzusatz tritt keine wesentliche Änderung ein.

Das Platin-Doppelsalz, durch Ausfällen der schwach salzsauren Chlorid-Lösung mit Platinchlorwasserstoffsäure dargestellt, kristallisiert in

dunkelrotbraunen kleinen glänzenden Nadeln. Es wurde mit verdünnter Salzsäure gewaschen und kurze Zeit bei 100° getrocknet.

$(C_{25}H_{23}O_5Cl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 16.06. Gef. Pt 15.96, 16.18.

Die Tatsache, daß die Oxonium-Salze des vollkommen methylierten  $\alpha$ -Orcin-phthaleins durch Wasser verhältnismäßig leicht hydrolysiert werden, ist merkwürdig, da die isomeren Derivate des  $\beta$ -Orcin-phthaleins wasserbeständig sind, d. h. nicht hydrolysiert werden.

### $\beta$ -Orcin-phthalein.

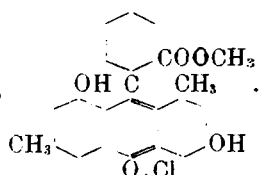
Zur möglichst vollständigen Trennung des  $\beta$ -Phthaleins von dem ihm hartnäckig anhaftenden  $\gamma$ -Isomeren haben wir es vorteilhaft gefunden, seine nach R. Meyer dargestellte Lösung in siedendem Alkohol mit einigen Tropfen Ammoniak und dann erst mit siedendem Wasser bis zur Trübung zu versetzen. Während des Erkaltes kristallisiert das  $\beta$ -Derivat aus, während die Mutterlauge durch ihre Fluorescenz die Gegenwart des  $\gamma$ -Isomeren beweist. 3-malige Wiederholung dieses Verfahrens lieferte ein Präparat, welches, in der beschriebenen Art behandelt, keine fluorescierende Mutterlauge mehr lieferte, also sicher frei von  $\gamma$ -Isomeren war.

Das  $\beta$ -Orcin-phthalein existiert in zwei Modifikationen, einer gelben chinoiden und einer farblosen lactoiden<sup>1)</sup>. Versetzt man seine dunkelbraunrote, alkalische Lösung bei Zimmertemperatur mit verdünnter Säure, so entsteht ein orangegelber Niederschlag; erwärmt man dann zum Sieden, so wird er völlig weiß. Die lactoide Form ist hier die stabile, während die Salze, sowohl diejenigen mit Alkalien, wie diejenigen mit Säuren sich von der in freiem Zustande unbeständigen chinoiden Form ableiten. Letztere wird jedoch zur stabilen Form entweder durch Esterifizieren des Carboxyls, oder durch dessen Ersatz durch Wasserstoff, wie das Studium des  $\beta$ -Orcinbenzeins ergeben hat.

Das  $\beta$ -Orcin-phthalein ist bedeutend mehr zur Bildung von Oxonium-Salzen disponiert als das  $\alpha$ -Isomere. Schon ziemlich verdünnte, etwa 10-prozentige Salzsäure liefert ein orangefarbenes Chlorid. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelorange und scheidet auf Zusatz von nicht zuviel Wasser zunächst ein orangefarbenes Sulfat aus. Verdünnt man noch mehr und erhitzt zum Sieden, so fällt das Phthalein in der farblosen Lactonform aus.

<sup>1)</sup> Auch R. und H. Meyer haben die beiden Modifikationen schon beobachtet: es ist jedoch nicht ganz sicher, ob ihr Präparat völlig frei von  $\gamma$ -Isomeren gewesen ist.

$\beta$ -Orcin-phthalein-methylester,



1 Tl. Phthalein wurde in 10 Tln. Methylalkohol suspendiert, bei 0° mit Salzsäuregas gesättigt und 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Auch mit Hilfe von Schwefelsäure darstellbar. Nach Verdunsten der Salzsäure und des Methylalkohols hinterbleiben ziegelrote Nadeln, welche in kaltem Wasser wenig mit gelbroter Farbe löslich sind. Erhitzt man, so tritt teilweise Hydrolyse unter Ausscheidung der chinoiden Form der Base in Gestalt rotgelber Kryställchen ein. In Alkohol, Äther und Benzol löst sich diese mit orangeroter Farbe. Die genauere Untersuchung derselben steht noch aus.

#### Dimethyl- $\beta$ -orcinephthalein (Formel IV)

wurde nach demselben Verfahren dargestellt wie das isomere  $\alpha$ -Derivat und durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Man erhielt weiße, körnige Kryställchen, welche zwischen 247 und 250° schmolzen und in Alkohol, Äther und Benzol ziemlich gut löslich waren. Die orangegelbe Benzol-Mutterlauge enthält wahrscheinlich die chinoide Form des Monoäthers. Der Diäther wurde zur Analyse bei 105° getrocknet.

$C_{21}H_{20}O_5$ . Ber. C 74.23, H 5.15.  
Gef. » 73.95, » 4.99.

In Wasser und Laugen unlöslich, ebenso in verdünnten Mineralsäuren. Die orangerote Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch weniger Wasser hydrolysiert, wie diejenige des nicht methylierten  $\beta$ -Orcinephthaleins. Es tritt demnach hier, genau wie bei dem isomeren  $\alpha$ -Körper, eine Verminderung der Wasserbeständigkeit der Oxonium-Salze ein, wenn beide Hydroxyle methyliert werden. Wie später gezeigt werden wird, hängt es ganz von dem Ort der Substitution durch Alkyl- oder Alkoxygruppen ab, ob hierdurch eine positive oder negative Wirkung im Sinne einer Veränderung der Wasserbeständigkeit der Oxonium-Salze hervorgerufen wird. Die Ursache ist offenbar räumlicher Natur.

#### Dimethyl- $\beta$ -orcinephthalein-methylester (Formel VII)

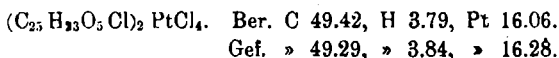
Das Chlorid wurde nach demselben Verfahren dargestellt wie das isomere  $\alpha$ -Derivat, mit dem Unterschied, daß 4-tägiges Stehen der mit Salzsäuregas gesättigten methylalkoholischen Lösung des Dimethyl- $\beta$ -orcinephthaleins genügt. Der nach dem Verdunsten der Lösung ver-

bleibende Rückstand wurde wiederholt mit wenig lauwarmem Wasser ausgezogen und die Auszüge filtriert. Das Filtrat schied auf Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure das Chlorid in hübschen gelblichroten Nadelbüscheln aus, die abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure etwas gewaschen und auf dem Tonteller getrocknet wurden. Im Exsiccator konstant getrocknetes Chlorid ergab:



In kaltem Wasser ist das Salz ohne Hydrolyse leicht zu einer orangegelben, intensiv bitter schmeckenden Flüssigkeit löslich. Zusatz von überschüssigem Natriumacetat bewirkt zunächst keine Änderung, nach längerem Stehen weiße Trübung. Natriumbicarbonat wirkt ähnlich, jedoch etwas schneller. Mit Soda und noch schneller mit Laugen schnelle Entfärbung und weißer Niederschlag des Carbinols, welches sofort nach seiner Bildung mit Essigsäure übergossen, das orangegelbe, bittere Salz zurückbildet, nach längerer Berührung mit der alkalischen Flüssigkeit jedoch verseift wird.

Das Chloroplatinat, wie gewöhnlich aus dem Chlorid dargestellt, bildet einen orangeroten, in kaltem Wasser fast unlöslichen Niederschlag, der bei 100–110° getrocknet und analysiert wurde.



Die dunkelorangefarbene Lösung des Chlorids in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Wasser nicht verändert.

Das Nitrat ist schwer löslich und fällt aus der ziemlich verdünnten wäßrigen Chloridlösung mit Natriumnitrat in ziegelroten Nadeln fast völlig aus.

Sehr bemerkenswert ist der gewaltige Unterschied in der Wasserbeständigkeit der Oxoniumsalze des Dimethyl- $\beta$ -orcinphthaleins einerseits und von dessen Ester andererseits. Während die Salze des Dimethyl-phthaleins schon durch ganz wenig Wasser in Lacton verwandelt werden, werden die Salze des Esters anscheinend überhaupt nicht hydrolysiert.

#### $\gamma$ -Orcin-phthalein.

Zur völligen Befreiung dieses Isomeren von hartnäckig anhaftenden Spuren  $\beta$ -Derivat hat sich die Behandlung des Rohprodukts mit Methylalkohol und Salzsäure sehr zweckmäßig erwiesen. Seine Lösung in der eben ausreichenden Menge Methylalkohol wurde bei 0° mit Salzsäuregas gesättigt. Hierbei fällt das Chlorid in hellorangegelben, bläulich schimmernden Blättchen sehr vollständig aus, wird abgesaugt und mit salzsäurehaltigem, kaltem Methylalkohol gewaschen. Man erhält so das Chlorhydrat in chemisch-reinem Zustande<sup>1)</sup>. Da,

<sup>1)</sup> Die Base existiert in einer gelben und in einer farblosen Form.

wie weiter vorn mitgeteilt, Ätherifizierungs- sowie Esterifizierungsversuche bis jetzt nicht zu befriedigenden Resultaten geführt haben, so sollen weitere Mitteilungen auf eine später sich darbietende Gelegenheit verschoben werden.

### Benzeine des Orcins.

#### $\beta$ -Benzein (Formel VIII).

Je 10 g Orcin, 4.3 g Benzoessäure und 15 g wasserfreies Chlorzink wurden gemischt und während 6—7 Stunden auf 160—170° erhitzt. Die anfangs helle Schmelze wird langsam dunkelrotbraun und dickflüssig. Man kocht mit Wasser unter Einleiten von Dampf aus, löst das braune harzige Produkt in verdünnter Natronlauge, fällt mit verdünnter Mineralsäure unter Vermeidung eines Überschusses, saugt ab und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur. Je 30 g dieses Rohproduktes wurden in 300 ccm absolutem Alkohol heiß gelöst und diese Lösung während etwa 14 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hatte sich eine beträchtliche Krystallisation farbloser Prismen ausgeschieden, welche aus dem Alkoholat des  $\beta$ -Benzeins bestanden; bisweilen waren geringe Mengen orangeroter Körnchen des  $\gamma$ -Benzeins beigemischt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das Alkoholat ganz rein erhalten. Erhitzt man dasselbe einige Zeit auf 100°, so entweicht Alkohol und es bleibt die chinoide orangegelbe Form des  $\beta$ -Benzeins zurück. In schön krystallisiertem Zustande erhält man dieses, wenn man die konzentrierte Lösung des Alkoholats in Benzol unter teilweisem Rückfluß so langsam destilliert, daß nur etwa alle 5 Sekunden ein Tropfen übergeht. Die zunächst farblose Benzol-lösung wird schnell orangegelb und scheidet orangefarbene Nadeln ab, die nach einiger Zeit abgesaugt und mit Benzol gewaschen werden. Das Filtrat, in derselben Weise behandelt, liefert weitere Ausscheidungen. Zur Trennung des  $\beta$ -Alkoholats von etwa beigemischten Krystallen von  $\gamma$ -Benzein behandelt man mit kaltem Benzol, welches die letzteren größtenteils ungelöst läßt. Aus der Benzol-Lösung gewinnt man dann die  $\beta$ -Verbindung durch Erhitzen. Die Analyse der aus Benzol erhaltenen, bei 110° getrockneten Verbindung bewies das Vorliegen der chinoiden Anhydridform (Formel VIII).

$C_{21}H_{16}O_3$ . Ber. C 79.74, H 5.06.

Gef. » 79.59, » 5.29.

Der Körper bildet in reinem Zustande schön orangefarbene Krystalle, welche in Wasser unlöslich, in Benzol und Chloroform wenig löslich sind. Die anfangs orangefarbene alkoholische Lösung entfärbt sich bald



und gibt das farblose Alkoholat der Carbinol-Form. Konzentrierte Schwefelsäure löst dunkelorange; mit Wasser keine Veränderung. Versetzt man die konzentrierte farblose alkoholische Lösung des Alkoholats mit etwas konzentrierter Salzsäure und läßt nach kurzem Aufkochen stehen, so krystallisiert das Oxoniumchlorid in violett-schimmernden, roten, glänzenden Kryställchen größtenteils aus. Es wurde zur Analyse im Exsiccator getrocknet.

$C_{21}H_{17}O_3Cl$ . Ber. Cl 10.07. Gef. Cl 10.02.

Kalte verdünnte Laugen lösen das  $\beta$ -Orcin-benzein mit der gleichen braunroten Farbe wie das entsprechende Phthalein; diese farbige Lösung entfärbt sich jedoch sehr schnell und enthält dann ein Salz der farblosen Carbinol-Form. Letztere scheidet sich in farblosen, schnell gelb werdenden Flocken aus der farblosen alkalischen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure oder vorsichtigen Zusatz von Essigsäure aus. Die Ausscheidung löst sich beim Schütteln mit Äther farblos in diesem auf.

Die chinoide Form schmilzt etwas unscharf zwischen  $260^\circ$  und  $265^\circ$ .

#### $\gamma$ -Benzein (Formel IX).

Nach mehrwöchentlichem langsamem Verdunsten der in einem langhalsigen Glaskolben befindlichen alkoholischen Mutterlauge der ersten Ausscheidung des  $\beta$ -Alkoholats bei Zimmertemperatur schieden sich neue Krystallisationen aus, welche neben  $\beta$ -Alkoholat ziemlich viel  $\gamma$ -Benzein enthielten. Durch Ausziehen mit kaltem Benzol blieb letzteres größtenteils ungelöst zurück. Es wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und bildete orangefarbene, schwach blauschimmernde Körnchen, die nach vorheriger Dunkelfärbung bei ca.  $270^\circ$  schmolzen und zur Analyse bei  $110^\circ$  getrocknet wurden.

$C_{21}H_{16}O_3$ . Ber. C 79.74, H 5.06.

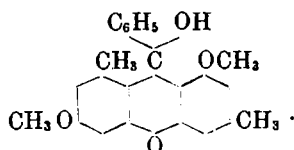
Gef. » 79.29, » 5.39.

In Wasser unlöslich, löslich in Äther, Alkohol, Benzol mit gelblichroter Farbe, die in dünner Schicht rosa erscheint und schwach grünlich fluoresciert. In Alkalien mit ähnlicher Farbe, wie Resorcinbenzein löslich, jedoch mit sehr schwacher Fluorescenz, welche auf Zusatz von Alkohol etwas stärker wird. Irgend eine Neigung zum Übergang in die farblose Carbinol-Form konnte nicht wahrgenommen werden.

Mit nicht zu verdünnter Salzsäure entsteht ein goldgelbes Chlorid, in Wasser kaum löslich, in Alkohol besser mit gelber Farbe und grüne Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst grünlich mit grüner Fluorescenz, mit Wasser Ausscheidung des gelben, blauschimmernden Sulfats. Daß es sich hier um das  $\gamma$ -Isomere handelt, kann

nach seinen Eigenschaften nicht zweifelhaft sein. Alle Versuche, aus den letzten resultierenden Mutterlaugen, welche von dickflüssiger Beschaffenheit waren, das noch fehlende dritte Isomere, das  $\alpha$ -Orcinbenzein zu isolieren, sind fehlgeschlagen. Dies ist, wenn überhaupt, darin bestimmt nur in relativ geringen Mengen vorhanden. Auch die Ausbeute an reinem  $\gamma$ -Isomeren ist sehr unbedeutend. Das  $\beta$ -Isomere ist zweifelsohne das Hauptprodukt; davon wurden, ausgehend von 18 g Gemisch, 2.6 g ganz rein erhalten. Ein besseres Verfahren zur Trennung der Isomeren, wie das vorstehende ist bisher nicht gefunden worden.

$\beta$ -Orcin-benzein-dimethyläther,



3 g Benzein, 15 ccm Wasser, 9 ccm 10-prozentiger Natronlauge wurden in einem Kölbchen im Wasserbade bis zur erfolgten klaren Auflösung erwärmt. Zuerst entsteht ein dicker Brei brauner bronze-glänzender Nadeln des chinoiden Natriumsalzes, welches sich bei fortgesetztem Erwärmen unter Verwandlung in das Carbinolsalz auflöst. Nun wurden ca. 2 ccm Jodmethyl zugegeben und unter Alkalischaften der Flüssigkeit und zeitweiser Erneuerung des Jodmethyls mit Quecksilber-Abschluß während 6 Stunden rückfließend erhitzt. Die dann ausgeschiedene gelbliche Krystallmasse wurde abgesaugt, mit warmer verdünnter Lauge und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Erhalten aus 3 g Benzein etwa 3.2 g Äther. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurden farblose, glänzende Kryställchen erhalten, welche bei 192—193° schmolzen und der Analyse zufolge das Carbinol sind. Wurde bei 120° getrocknet.

$C_{23}H_{22}O_4$ . Ber. C 76.24, H 6.07.

Gef. » 75.76, » 6.50.

Die benzolische Mutterlauge ist orangegelb und enthält wahrscheinlich den chinoiden Monoäther.

In Wasser, Laugen und sehr verdünnten Mineralsäuren ist der Diäther unlöslich, löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig usw. Die orangegelbe Lösung in konzentrierter Salzsäure wird durch viel Wasser entfärbt; andererseits gelingt die völlige Umwandlung in das ziegelrote Oxoniumchlorid nur durch ziemlich starke Salzsäure. Die Wasserbeständigkeit der Oxonium-Salze ist daher nicht sehr beträchtlich.

Lausanne, 10. November 1912, Org. Laborat. der Universität.