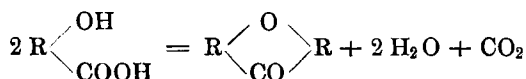


## Mittheilungen.

### 241. St. v. Kostanecki: Ueber Xanthone und Oxyxanthone der Naphtalin- und Chinolinreihe.

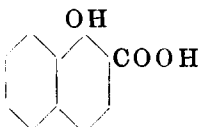
(Eingegangen am 12. Mai.)

Die von W. H. Perkin<sup>1)</sup> aufgefundene Darstellungsweise des Xanthons — Destillation der Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid — lässt sich, wie Bistrzycki und ich<sup>2)</sup> gezeigt haben, auch auf andere Salicylsäuren ausdehnen. Die *p*-Homosalicylsäure liefert z. B. ein Dimethylxanthon, welches seiner Zeit als Ditolylcarbolenon beschrieben wurde. Um die Allgemeinheit dieser Reaction weiter zu prüfen, hat Herr P. Bener die Salicylsäuren der Naphtalinreihe der Destillation mit Essigsäureanhydrid unterworfen. Das Studium der erhaltenen Reactionsproducte hat gezeigt, dass auch diese Säuren nach der Gleichung:



reagiren und dabei Dinaphtoxanthone liefern können.

Von den Naphtolcarbonsäuren befinden sich drei im Handel, von welchen zwei nach den in der Literatur vorhandenen Angaben als Salicylsäuren angesehen werden konnten. Mit Sicherheit bewiesen ist dies nur für die bei 157° schmelzende  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure, indem es Kaufmann<sup>3)</sup> gelang, den dieser Säure entsprechenden Aldehyd in ein Naphtocumarin überzuführen. Die für die  $\alpha$ -Naphtol-

carbonsäure aufgestellte Formel  ist durch die Ar-

beiten von Nietzki und Guitermann<sup>4)</sup> und Wolffenstein<sup>5)</sup> sehr wahrscheinlich gemacht worden, indessen basirt die durch die obige Formel ausgedrückte Anschauung über die Constitution der Säure darauf, dass sie analog der Salicylsäure darstellbar ist. Ein von

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 339.

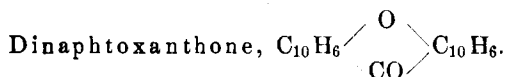
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1988.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 806.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XX, 1275.

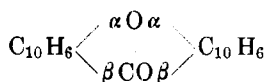
<sup>5)</sup> Diese Berichte XXI, 1186.

dieser Synthese unabhängiger Nachweis ist bisher nicht geliefert worden. Der sichere Beweis für die Constitution der  $\alpha$ -Naphtholcarbonsäure ergibt sich aus ihrer Fähigkeit, ganz analog der oben erwähnten  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure eine Xanthoncondensation einzugehen, wodurch sich nun die  $\alpha$ -Naphtholcarbonsäure als eine Salicylsäure charakterisirt.



$\alpha$ -Dinaphtoxanthon. Bei der Destillation der  $\alpha$ -Naphtholcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht neben  $\alpha$ -Naphthol ein in Alkohol sehr schwer löslicher Körper, welcher sich als identisch mit dem von Bender<sup>1)</sup> durch Kochen des  $\alpha$ -Naphthylkohlen säureesters erhaltenen Dinaphtoxanthon erwies. Er krystallisirte aus viel Alkohol in weissen, seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten, langen Nadeln, die bei 240° schmolzen. In conc. Schwefelsäure löst sich diese Verbindung mit schwach gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz auf.

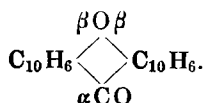
Für das  $\alpha$ -Dinaphtoxanthon lässt sich theoretisch nur eine Formel ableiten; es kommt ihm die Constitutionsformel



zu.

$\beta$ -Dinaphtoxanthon. Die  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure (Schmp. 157°) ergab dasselbe Dinaphtoxanthon, welches Bender aus dem  $\beta$ -Naphthylkohlen säureester dargestellt hatte. Das aus Benzol umkrystallisirte Product besass den Schmelzpunkt 194° und löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und lebhaft grüner Fluorescenz auf.

Wenn auch die Constitution der  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure von Rabe<sup>2)</sup> ermittelt worden ist, so lässt sich die Constitutionsformel dieses Dinaphtoxanthon nicht mit Sicherheit feststellen; denn bei der Xanthoncondensation kann das eine Molekül der Säure das andere Molekül an zwei Stellen angreifen. Die Formel des  $\beta$ -Dinaphtoxanthon kann deshalb bis auf weiteres nur folgendermaassen gegeben werden:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 696 und XIX, 2266.

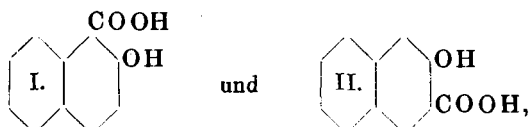
<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 392.

Die dritte uns durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Kolbe in Radebeul zur Verfügung gestellte Naphtolcarbonsäure wird aus dem  $\beta$ -Naphtol nach dem von R. Schmitt entdeckten Verfahren dargestellt und zeichnet sich im Gegensatz zu der bei  $157^{\circ}$  schmelzenden isomeren Säure durch grosse Beständigkeit aus. Sie schmilzt bei  $216^{\circ}$  und liefert mit Essigsäureanhydrid destillirt ebenfalls ein Dinaphtoxanthon, welches verschieden von den beiden oben beschriebenen ist.

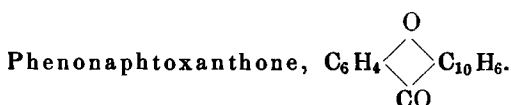
Dieses  $\gamma$ -Dinaphtoxanthon,  $C_{10}H_6 \left\langle \begin{matrix} \beta_1 O \beta \\ \beta_2 CO \end{matrix} \right\rangle C_{10}H_6$ , ist in Alkohol noch schwerer löslich als seine Isomeren, von heissem Eisessig wird es hingegen leicht aufgenommen. Beim Erkalten scheiden sich lange, glänzende, gelbe Nadeln aus, die bei  $241^{\circ}$  schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit braungelber Farbe und abweichend von allen bisher bekannten Xanthonen ohne Fluorescenz lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{12}O_2$
C	84.95	85.13 pCt.
H	4.10	4.05 »

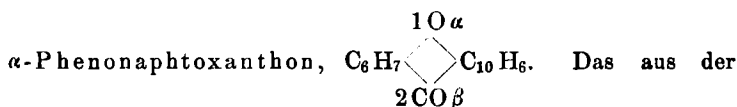
Auf Grund der Thatsache, dass die bei  $216^{\circ}$  schmelzende  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure ein Dinaphtoxanthon liefert, muss man auch in dieser Säure die Orthostellung der Substituenten annehmen. Da nun von  $\beta$ -Naphtol nur zwei Salicylsäuren abgeleitet werden können:



und die erstere Formel von Rabe für die bei  $157^{\circ}$  schmelzende Säure in Anspruch genommen worden ist, so bleibt für die in Rede stehende Säure nur die Formel II übrig. Wenn man aber bedenkt, wie verbreitet die Meinung von der Unbeständigkeit der  $\beta_1\beta_2$ -Derivate ist, so muss es doch überraschen, dass von den beiden  $\beta$ -Naphtolcarbonsäuren gerade die beständige die  $\beta\beta$ -Verbindung sein soll. Es kann indessen wohl möglich sein, dass die  $\beta_1\beta_2$  Derivate des Naphtalins nicht wegen ihrer geringen Beständigkeit bisher nur ausnahmsweise erhalten worden sind, sondern weil sie schwer zugänglich sind, indem bei der grossen Regelmässigkeit in der Substitution des Naphtalins der zweite Substituent die  $\alpha$ -Stellung vor der  $\beta$ -Stellung bevorzugt. Immerhin erscheint es erwünscht, noch nach weiteren Stützen für die sich ergebende Formel der  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure (Schmelzpunkt  $216^{\circ}$ ) zu suchen. Herr A. Kernbaum hat einige Versuche in dieser Richtung in Angriff genommen.



Nachdem Graebe <sup>1)</sup> durch die Synthese des Euxanthons bewiesen hat, dass zwei verschiedene Salicylsäuren durch Destillation mit Essigsäureanhydrid zu unsymmetrisch gebauten Xanthonderivaten gepaart werden können, war es sehr wahrscheinlich, dass die Destillation eines Gemisches von Salicylsäure mit den Naphtolcarbonsäuren Phenonaphtoxanthone ergeben würde. In der That lassen sich die Phenonaphtoxanthone leicht aus der  $\alpha$ -Naphtolcarbonsäure und der  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure, Schmp. 157°, darstellen, indem die Copulation dieser Säuren mit der Salicylsäure ziemlich glatt erfolgt, so dass nur wenig Xanthon und Dinaphtoxanthon als Nebenprodukte entsteht. Bei der bei 216° schmelzenden  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure wurde hingegen nur äusserst wenig eines Phenonaphtoxanthons erhalten. Dasselbe besass den gleichen Schmelzpunkt wie das weiter unten beschriebene  $\beta$ -Phenonaphtoxanthon und löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit derselben Fluorescenz auf, dürfte also mit diesem identisch sein.



$\alpha$ -Naphtolcarbonsäure und Salicylsäure entstehende  $\alpha$ -Phenonaphtoxanthon lässt sich von dem daneben entstehenden Xanthon und  $\alpha$ -Dinaphtoxanthon leicht durch Krystallisation aus Alkohol trennen, indem es schwerer löslich als das erstere und leichter löslich als das letztere ist. Sein Schmelzpunkt (155°) und die ausserordentlich starke grüne Fluorescenz in einer Lösung in concentrirter Schwefelsäure lassen keinen Zweifel übrig, dass es identisch mit dem von Graebe und Früh <sup>1)</sup> aus Salicylsäure- $\alpha$ -Naphtylester erhaltenen  $\alpha$ -Naphtylenphenylenketonoxyd ist.

$\beta$ -Phenonaphtoxanthon. Das  $\beta$ -Phenonaphtoxanthon lässt sich auf dieselbe Weise wie sein Isomeres leicht rein darstellen.

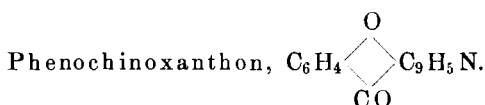
	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{10}O_2$
C	83.11	82.76 pCt.
H	4.29	4.07 „

Es besitzt die Eigenschaften des von Graebe und Früh beschriebenen Pheno- $\beta$ -Naphtoxanthons (Phenylen- $\beta$ -Naphtylenketonoxyd), welches sie (analog der Darstellung des Xanthons aus dem Salol) aus dem Betol erhalten haben. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure fluorescirt grünlich.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2612.

Dieselben Phenonaphtoxanthe entstehen auch, wenn man Salicylsäure mit den beiden Naphtolen und Essigsäureanhydrid destillirt, wodurch der von Nessler und mir mitgetheilte Befund, dass bei der Paarung zweier Salicylsäuren oft eine derselben durch das entsprechende Phenol ersetzt werden kann, von Neuem bestätigt wird. Zugleich liefert dies eine Erklärung, weshalb aus beiden  $\beta$ -Naphtolcarbonsäuren dasselbe Phenonaphtoxanthon entstehen konnte. Die Ausbeute bei der Paarung der Salicylsäuren mit einwerthigen Phenolen hängt jedoch sehr von der Natur des angewandten Phenols ab. Während nämlich die Salicylsäure mit den beiden Naphtolen sich leicht copuliren lässt, liefert die Destillation der Naphtolcarbonsäuren mit dem gewöhnlichen Phenol nur äusserst wenig an Phenonaphtoxanthonen, indem als Hauptproduct Dinaphtoxanthe entstehen. Es konnte jedoch bei Anwendung der  $\alpha$ -Naphtolcarbonsäure die Anwesenheit des  $\alpha$ -Phenonaphtoxanthons bestimmt constatirt werden.

Ganz ähnliche Erfahrung hat auch Hr. Seidmann mit den Oxychinolinen gemacht. Das *o*-Oxychinolin lieferte mit Salicylsäure keinen xanthonartigen Körper; dagegen ergab die mit *p*-Oxychinolin ausgeführte Destillation relativ in ziemlich guter Ausbeute eine neue Base, die als Phenochinoxanthon angesehen werden muss.



Das Destillat wurde mit Alkohol aufgenommen, der Alkohol eingeeengt und mit warmer, verdünnter Natronlauge versetzt. Das Phenochinoxanthon fällt hierbei zusammen mit dem Xanthon als weisser Niederschlag aus, während das *p*-Oxychinolin in der alkalischen Lösung zurückbleibt. Um die Trennung von Xanthon zu bewirken, behandelt man den abfiltrirten Niederschlag mit verdünnter Salzsäure, filtrirt und fällt aus dem Filtrat das Phenochinoxanthon wieder mit überschüssiger Natronlauge aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man dasselbe vollständig rein.

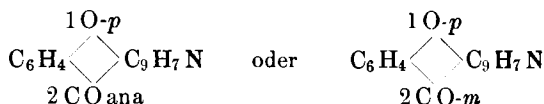
	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_9O_2N$
C	77.73	77.73 pCt.
H	4.19	3.64 »
N	6.80	7.28 »

Das Phenochinoxanthon krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, welche bei  $188^{\circ}$  schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit schwach grüner Fluorescenz lösen.

Das salzsaure Salz bildet weisse Nadeln und besitzt die Zusammensetzung  $C_{16}H_9O_2N \cdot HCl$ .

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_9O_2N \cdot HCl$
Cl	12.16	12.52 pCt.

Da das Phenochinoxanthon aus *p*-Oxychinolin entsteht, so muss ihm eine der beiden Formeln:



zukommen, zwischen welchen sich jedoch bisher nicht entscheiden lässt.

#### Oxy-Phenonaphtoxanthone.

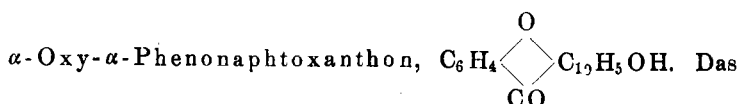
Für die Gewinnung der Oxy-Phenonaphtoxanthone boten sich von vornherein zwei Wege dar

- 1) durch Paarung der Naphtolcarbonsäuren mit den mehrwerthigen Benzophenolen;
- 2) durch Paarung der Salicylsäure mit den Polyoxynaphtalinen.

Dass auf dem ersteren Wege Oxy-Phenonaphtoxanthone entstehen, wurde schon früher<sup>1)</sup> mitgetheilt. Am besten verläuft, nach den Versuchen von Hrn. Bener die Paarung mit Resorcin, wobei alle drei Naphtolcarbonsäuren Oxy-Phenonaphtoxanthone liefern. Die Reaction scheint hier ganz analog wie bei der Destillation der Salicylsäure mit Resorcin zu verlaufen. Es bilden sich als Hauptproducte Verbindungen, die so wie das  $\alpha$ -Oxyxanthon intensiv gelbe, unlösliche Natronsalze liefern, und daneben sehr geringe Mengen in Alkali löslicher, hochschmelzender Körper, die wahrscheinlich Analoga des  $\beta$ -Oxyxanthons sind. Da jedoch die Trennung der ersteren Verbindungen von den gleichzeitig entstehenden Dinaphtoxanthonen nur durch häufiges und mit Verlusten verbundenes Umkrystallisiren aus Alkohol zu erzielen war, so mussten wir auf die Untersuchung dieser Körper vorläufig verzichten und zwar um so mehr, als uns diese Trennungsmethode keine genügende Garantie für die Reinheit der Verbindungen zu bieten schien. Mittels Alkali konnten die Oxy-Phenonaphtoxanthone nicht ausgezogen werden, da ihre Natronsalze selbst in kochendem Wasser vollständig unlöslich sind.

Bessere Resultate wurden auf dem zweiten Wege erzielt, welcher die Gewinnung der im Naphtalinkerne hydroxylierten Oxy-Phenonaphtoxanthone ohne Schwierigkeiten erlaubte. Sowohl das 1, 5-Dioxy-naphtalin als auch das 2, 7-Dioxy-naphtalin lassen sich mit Salicyl-

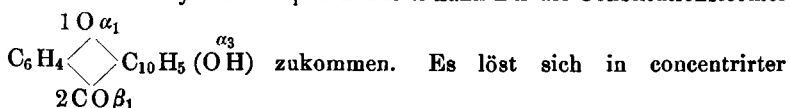
säure paaren. Bei der Destillation gehen zunächst die Acetylverbindungen der Dioxynaphtaline über, die man zweckmässig gesondert auffängt, da sie sonst bei der Trennung der Oxy-Phenonaphtoxanthe vom Xanthon mittels Alkali unliebsame Oxydationsproducte liefern.



aus 1, 5-Dioxynaphtalin erhaltene Destillat gab an Alkali einen Körper ab, der aus Alkohol in gelben, bei 270° schmelzenden Nadeln krystallisirte.

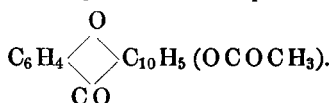
	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{10}O_3$
C	77.30	77.86 pCt.
H	4.34	3.82 »

Diesem Oxy-Phenonaphtoxanthon kann nur die Constitutionsformel



Schwefelsäure mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz auf. Sein Natronsalz ist orange-gelb und in Wasser schwer, in verdünntem Alkohol mit gelber Farbe leicht löslich.

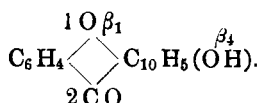
Acetyl- $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -Phenonaphtoxanthon,



Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat wird das  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -Phenonaphtoxanthon in eine Acetylverbindung übergeführt, welche in schönen, weissen Nadeln krystallisirt. Schmelzpunkt 216°.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{12}O_4$
C	74.86	75.00 pCt.
H	4.19	3.94 »

$\beta$ -Oxy- $\beta$ -Phenonaphtoxanthon,



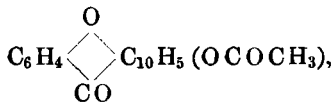
Charakteristisch für dieses Oxy-Phenonaphtoxanthon ist sein Natronsalz, welches sich für die Reindarstellung dieser Verbindung vorzüg-

lich eignet. Es ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in goldgelben Blättchen aus. Bei längerem Liegen wird es schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt.

Das freie  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -Phenonaphtoxanthon krystallisirt aus Alkohol in fast weissen Blättchen. Es schmilzt bei  $290^{\circ}$  und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und schwach grünlicher Fluorescenz auf.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{10}O_3$
C	77.65	77.86 pCt.
H	3.95	3.82 »

Das Acetyl- $\beta$ -Oxy- $\beta$ -Phenonaphtoxanthon,



bildet weisse Nadeln, welche bei  $206^{\circ}$  schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	74.91	75.00 pCt.
H	7.25	3.94 »

Es wurden noch einige Versuche angestellt, ob sich die Naphtol-carbonsäuren mit den Dioxynaphtalinen zu Oxy-Dinaphtoxanthonen paaren lassen. Dies scheint in der That der Fall zu sein, denn die bei  $216^{\circ}$  schmelzende  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure gab mit den beiden oben erwähnten Dioxynaphtalinen Destillate, die in Alkohol gelöst, auf Zusatz von Natronlauge die charakteristischen, gelben, unlöslichen Natronsalze lieferten. Näher untersucht wurden jedoch diese Verbindungen nicht.

Bern, Universitätslaboratorium.