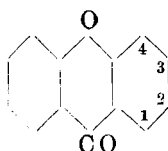


242. St. v. Kostanecki und R. Rutishauser: Ueber die vier isomeren Monooxyxanthone.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Vom Xanthon,



leiten sich theoretisch vier isomere Monooxyxanthone ab, von denen bisher zwei genauer bekannt sind.

Das sogenannte α -Oxyxanthon ist zuerst von Michael¹⁾ erhalten, dann von Graebe²⁾ und Kostanecki und Nessler³⁾ ebenfalls dargestellt worden. Das β -Oxyxanthon haben vor Kurzem Kostanecki und Nessler⁴⁾ beschrieben. Beide Oxyxanthone bilden sich bei der Condensation der Salicylsäure mit Resorcin, enthalten demnach das Hydroxyl an der Stelle 1 oder 3.

Ein drittes Monoxyxanthon (2-Oxyxanthon) ist von Kostanecki und Nessler⁴⁾ unter den Reactionsproducten der Salicylsäure mit Hydrochinon aufgefunden worden; indessen bot seine Reindarstellung anfangs Schwierigkeiten dar, so dass das Vorliegen eines Monoxyxanthons zwar vermuthet, jedoch durch die ausgeführte Analyse nicht bewiesen werden konnte. Es ist uns nun gelungen, durch eine Modification des Isolirungsverfahrens die Bildung der schwer zu entfernenen Verunreinigungen zu verhindern und somit auch dieses Oxyxanthon im Zustande völliger Reinheit zu erhalten. Ausserdem gelangten wir durch Paarung der Salicylsäure mit Brenzcatechin zu dem vierten, bisher noch fehlenden Monoxyxanthon, so dass nun alle vier von der Theorie vorausgesehenen Oxyxanthone in der That bekannt wären.

2-Oxyxanthon, $C_{13}H_7O_2(OH)$

Moleculare Gewichtsmengen von Salicylsäure und Hydrochinon wurden mit Essigsäureanhydrid aus einer Retorte destillirt. Zunächst ging Essigsäure und Anhydrid über, alsdann sammelten sich im Halse der Retorte weisse Krystalle von Acetylhydrochinon, welche möglichst

¹⁾ American Chem. Journ. 5, 95.

²⁾ Liebigs Annalen 254, 289.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 1884.

⁴⁾ Diese Berichte XXIV, 1984.

entfernt wurden, und bei der weiteren Destillation füllte sich die Retorte mit langen, gelben Nadeln, die zum allergrössten Theile aus Xanthon und Oxyxanthon bestanden. Die Trennung dieser beiden Substanzen sofort durch Alkali vorzunehmen, ist unzweckmässig, da meistens noch etwas Acetylhydrochinon den Verbindungen anhaftet, welches durch Alkali gespalten, störende Oxydationsproducte liefert. Vortheilhafter ist, vor der weiteren Verarbeitung das vorhandene Acetylhydrochinon mittels concentrirter Schwefelsäure zu verseifen. Zu diesem Zwecke wird das Reactionsproduct mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, gelinde erwärmt und die erhaltene Lösung in Wasser gegossen. Hierbei fallen die xanthonartigen Körper aus, während sämmtliches Hydrochinon in Lösung bleibt. Durch warme, verdünnte Natronlauge lässt sich alsdann das 2-Oxyxanthon dem Niederschlage entziehen. Auf Säurezusatz erhält man aus der alkalischen Lösung eine voluminöse Fällung, die aus verdünntem Alkohol in gelblichen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Dieselben schmelzen bei 231⁰¹). Bei der Analyse wurden nun Zahlen erhalten, welche die Reinheit der Verbindung beweisen:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_8O_3$
C	73.19	73.58 pCt.
H	4.03	3.77 »

Das 2-Oxyxanthon ist in warmer Natronlauge leicht löslich, schwer löslich jedoch bei Gegenwart von Mineralsalzen. Beim Erkalten einer concentrirten alkalischen Lösung scheidet sich ein intensiv gefärbtes Natronsalz aus. Dasselbe bildet in trockenem Zustande goldgelb gefärbte Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Beizen färbt das 2-Oxyxanthon nicht an. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz aufgenommen. Acetyl-2-Oxyxanthon, $C_{13}H_7O_2(OCOCH_3)$, wurde durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln, die bei 161⁰ schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_7O_2(CO_2CH_3)$
C	70.73	70.86 pCt.
H	4.00	3.93 »

4-Oxyxanthon, $C_{13}H_8O_3$.

Wie bereits erwähnt erwähnt, lässt sich das Brenzcatechin mit Salicylsäure zu einem Oxyxanthon paaren. Unter den Destillations-

¹⁾ In die vorige Mittheilung (diese Berichte XXIV, 3984) hat sich bei der Angabe des Schmp. dieser Verbindung ein Druckfehler eingeschlichen. Es sollte »über 230« statt »über 320« heissen.

producten haben wir Acetylbrenzcatechin, ein Oxyxanthon, das Xanthon und sehr geringe Mengen eines in Alkohol und in Alkali unlöslichen Körpers aufgefunden. Da die Anwesenheit des Acetylbrenzcatechins ähnlich wie die des Acetylhydrochinons bei der Isolirung des Oxyxanthons störend wirkt, so haben wir durch vorsichtiges Destilliren das zunächst übergehende Acetylbrenzcatechin sorgfältig entfernt. Die Verseifung mittels concentrirter Schwefelsäure liess sich hier nicht anwenden, da die Acetylverbindung des Brenzcatechins gegen dieses Reagens merkwürdig beständig ist. Aus dem alkalischen Auszug erhielten wir auf Zusatz von Salzsäure einen voluminösen Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_8O_3$
C	73.42	73.58 pCt.
H	4.29	3.77 »

Das 4-Oxyxanthon krystallisirt in weissen, voluminösen Nadelchen, welche bei 224° schmelzen und sehr leicht sublimiren. In Natronlauge ist es mit gelber Farbe leicht löslich. Das Natronsalz fällt beim Erkalten einer concentrirten Lösung als gelbe gelatinöse Masse aus; beim Versetzen mit Kochsalzlösung krystallisirt es in citronengelben Nadeln aus. Mit Natriumamalgam liefert das 4-Oxyxanthon, wie alle seine Isomeren, keine charakteristische Farbreaktion. Es färbt Beizen nicht an. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe gelöst.

Acetyl-4-Oxyxanthon, $C_{13}H_7O_2(OCOCH_3)$ wurde in der üblichen Weise dargestellt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, voluminösen, mikroskopischen Kryställchen, welche bei 137 bis 138° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_7O_2(OCOCH_3)$
C	70.78	70.86 pCt.
N	4.24	3.93 »

Um die Monooxyxanthone gleichmässig zu charakterisiren, war noch die Darstellung der Acetylverbindung des β -Oxyxanthons erwünscht. Wir haben zu diesem Zwecke die Darstellung des β -Oxyxanthons wiederholt ausgeführt und die Erfahrung gemacht, dass die Ausbeute an diesem Isomeren erhöht werden kann, wenn man die Destillation nach dem Uebertreiben des Anhydrids sehr langsam vor sich gehen lässt. Auch das β -Oxyxanthon liefert mit Natronlauge eine Natriumverbindung, die sich jedoch nur aus sehr concentrirter

Lösung in schwach gelblichen Nadeln ausscheidet. Dieselben sind sehr leicht löslich in Wasser, eine verdünnte Lösung erscheint farblos und zeigt eine bläuliche Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das β -Oxyxanthon mit schwach gelber Färbung, die jedoch nur an den sich auflösenden Krystallen zu bemerken ist, zu einer farblosen, bläulich fluorescirenden Lösung auf. Gegen Beizen verhält es sich, wie alle Monooxyxanthone, indifferent.

Acetyl- β -Oxyxanthone, $C_{13}H_7O_2(OCOCH_3)$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 157—158° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_7O_2(OCOCH_3)$
C	70.79	70.86 pCt.
H	3.90	3.93 »

Was nun die Constitution der vier isomeren Oxyxanthone anbe­trifft, so ergibt sich die Stellung des Hydroxyls bei dem 2- und dem 4-Oxyxanthon aus der Synthese, indem sowohl das Hydrochinon als auch das Brenzcatechin nur ein Oxyxanthon liefern können. Vom Resorcin leiten sich theoretisch zwei isomere Monooxyxanthone ab, und in der That enthielt das Destillat zwei Oxykörper, die auf Grund der Analyse als isomere Oxyxanthone angesprochen worden sind. Die Eigenschaften dieser Verbindungen weichen indessen so sehr von einander ab, dass wir uns wiederholt die Frage vorlegten, ob hier wirklich zwei isomere Hydroxylsubstitutionsproducte eines und desselben Körpers vorliegen. Während nämlich das α -Oxyxanthon in seinem Aussehen den bekannten Oxyxanthonen (Euxanthon u. a.) ähnelt, besitzt das β -Oxyxanthon Eigenschaften, die viel eher an eine ganz andere Körperklasse, wie an die Oxycumarine, als an die Oxyxanthone erinnern. Durch die Auffindung des 2- und 4-Oxyxanthons erscheint nun der Unterschied zwischen dem α - und β -Oxyxanthon nicht mehr so unerklärlich, indem die beiden neu dargestellten Monooxyxanthone in ihren Eigenschaften den Uebergang von dem einen zu dem anderen Isomeren bilden. Zur besseren Uebersicht stellen wir die Eigenschaften der vier isomeren Monooxyxanthone in einer Tabelle zusammen:

N a m e	Darstellung aus Salicylsäure und	Krystallform und Schmelzpunkt	Schmelz- punkt der Acetyl- verbindung	N a t r o n s a l z		Färbung mit concentrirter Schwefelsäure
				Farbe	Löslichkeit in Wasser	
1 oder 2 α-Oxyxanthon . . . β-Oxyxanthon . . .	Resorcin	Gelbe Nadeln Schmelzpunkt 146°	167°	intensiv gelb	sehr schwer löslich	gelb
		Weisse Nadeln Schmelzpunkt 242°	157—158°	schwach gelb	sehr leicht löslich mit bläulicher Fluorescenz	fast farblos, bläuliche Fluor- escenz
2-Oxyxanthon . . .	Hydrochinon	Schwach gelbe Nadeln Schmelzpunkt 231°	161°	} gelb	} leicht löslich	gelb, Fluorescenz grün- lich
4-Oxyxanthon . . .	Brenzcatechin	Weisse Nadeln Schmelzpunkt 224°	137—138°			gelb

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, ähnelt das 2-Oxyxanthon mehr dem α -Oxyxanthon, indem seine Krystalle noch gelb gefärbt sind. Es liefert auch wie das α -Oxyxanthon ein gelbes Natronsalz, das jedoch in Wasser wie das β -Oxyxanthonnatrium leicht löslich ist. Das 4-Oxyxanthon ist so wie das β -Oxyxanthon weiss; sein Natronsalz aber besitzt fast dieselben Eigenschaften wie dasjenige des in der Mitte zwischen dem α - und dem β -Oxyxanthon stehenden 2-Oxyxanthons.

Der Unterschied in der Färbung der verschiedenen Isomeren ist auch bei den Dioxyxanthonen schon längst beobachtet worden. Von allen bisher bekannten Isoeuxanthonen besitzt keines die gelbe Färbung der Euxanthonkrystalle.

Diese Thatsachen deuten also darauf hin, dass die Stellung der Hydroxylgruppe die Eigenschaften der Oxyxanthone höchst auffallend modificirt. Infolge dessen erscheint es wohl erklärlich, dass die von Herzig¹⁾ erhaltenen zwei isomeren Monoäthyläther des Euxanthons so verschiedene Eigenschaften zeigten. Da nämlich die beiden Hydroxylgruppen im Euxanthon sicher unsymmetrisch liegen, so können seine Aether, je nachdem das eine oder das andere Hydroxyl ätherificirt ist, analog den Monooxyxanthonen, verschieden gefärbt sein und verschiedene Natronsalze liefern.

Wenn aber auch die Eigenschaften der vier von uns als Monoxyxanthone bezeichneten Verbindungen sich mit ihrer Auffassung als wirkliche Xanthonabkömmlinge in Einklang bringen lassen, so wollen wir doch hervorheben, dass bisher nur bei dem α -Oxyxanthon der Zusammenhang mit dem Xanthon experimentell mit Sicherheit festgestellt worden ist²⁾. Die Auffassung der drei übrigen Isomeren als Xanthonderivate beruht nur auf der Analogie ihrer Bildungsweise mit der des α -Oxyxanthons und des Euxanthons, für welches letztere jener Nachweis ebenfalls erbracht worden ist³⁾.

Bern. Universitätslaboratorium.

1) Monatshefte für Chemie XII, 111.

2) Graebe, Liebig's Annalen, 254, 290. Möglicherweise liegt bereits in der einschlägigen Literatur der experimentelle Beweis auch für das 2-Oxyxanthon vor. Graebe und Früh (l. c.) haben nämlich aus dem α -Diamidoxanthon, welches sie aus dem Xanthon dargestellt hatten, durch Erhitzen mit Salzsäure auf 230—260° infolge einer abnormen Reaction ein Monoxyxanthon erhalten, welches der Beschreibung nach mit dem 2-Oxyxanthon identisch sein kann.

3) Wichelhaus und Salzmann, diese Berichte X, 1403.