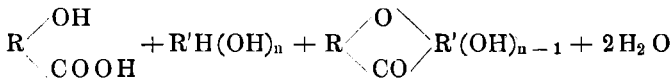


243. St. v. Kostanecki und S. Seidmann: Ueber einige Nebenproducte bei der Darstellung von Oxyxanthonen.

(Eingegangen am 12. Mai.)

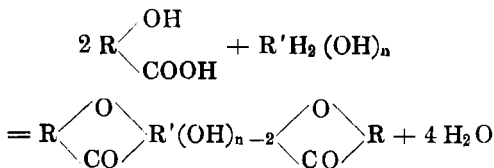
Die Arbeiten von Nessler, Rutishauser und dem Einen von uns enthalten eine Reihe von Beispielen dafür, dass die Salicylsäuren mit den Phenolen zu Xanthonen und Oxyxanthonen sich paaren lassen, indem die Bildung dieser Körper nach der allgemeinen Gleichung:



erfolgt.

Die Schwierigkeiten, mit welchen man bei der Verfolgung dieser Reaction zu kämpfen hatte, bestanden in den mangelhaften Ausbeuten, welche die Gewinnung einer zur Untersuchung hinreichenden Substanzmenge oft zu einer zeitraubenden Operation gestalten. Der Grund hierfür liegt vor Allem in der bei der Destillation auftretenden starken Verkohlung, dann aber auch in dem Verlauf der Reaction, welche sich durchaus nicht nur im Sinne der obigen Gleichung abspielt. Im Allgemeinen ergibt vielmehr die Destillation der Salicylsäuren mit den Phenolen bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid nach dem Uebertreiben der Essigsäure und des Anhydrids das unveränderte Phenol oder sein Acetylproduct, alsdann das der Salicylsäure entsprechende Xanthon und endlich erst die Oxyxanthone. Ausser den erwähnten Körpern haben Kostanecki und Nessler beim Phloroglucin noch ein weiteres Condensationsproduct isolirt, welches dem Zusammentritt zweier Moleküle Salicylsäure mit einem Molekül Phloroglucin seine Entstehung verdankt und als ein Oxydixanthon angesehen werden kann.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob der zweimalige Eintritt der Xanthoncondensation sich auch bei den anderen mehrwerthigen Phenolen verfolgen lässt, ob also die Salicylsäuren mit den zwei-, drei- und vierwerthigen Phenolen nach der Gleichung:



Dixanthone resp. Oxydixanthone als Nebenproducte liefern.

Da aus dem Pyrogallol, wie uns längst bekannt war, bei der Destillation mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid keine Oxyxan-

thone zu erhalten sind<sup>1)</sup>, so haben wir in den mittels der drei Dioxybenzole erhaltenen Destillaten nach diesen Körpern gefahndet. Bei dem von uns eingeschlagenen Verfahren zur Isolirung der Oxyxanthone konnte ein Dixanthon nur in dem in Alkali unlöslichen Antheil vorhanden sein.

In der That war uns schon früher aufgefallen, dass geringe Mengen dieses Antheils in Alkohol sehr schwer löslich waren, während das Xanthon von diesem Lösungsmittel in der Wärme sehr leicht aufgenommen wird. Beim Hydrochinon und Brenzcatechin waren die Mengen dieser Nebenproducte jedoch so gering, dass wir nach den bisherigen Versuchen nicht entscheiden wollen, ob hier wirklich Dixantheone vorlagen.

Beim Resorcin hingegen liess sich durch sehr vorsichtige Destillation die Ausbeute an der schwer löslichen Verbindung erhöhen und die bei der Analyse derselben gefundenen Zahlen bestätigten das Vorhandensein eines Dixanthon.

#### Dixanthon, $C_{20}H_{10}O_4$ .

Zur Isolirung des Dixanthon wird das Destillat mit Alkohol ausgekocht, wobei das Xanthon und die beiden Oxyxantheone in Lösung gehen, während das Dixanthon zum grössten Theil zurückbleibt. Dasselbe wird aus Eisessig, in dem es in der Wärme leicht löslich ist, umkrystallisirt und scheidet sich in langen, weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, welche dem Xanthon täuschend ähneln, die aber erst bei  $256^{\circ}$  (Xanthon bei  $174^{\circ}$ ) schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{10}O_4$
C	76.63	76.43 pCt.
H	3.33	3.18 »

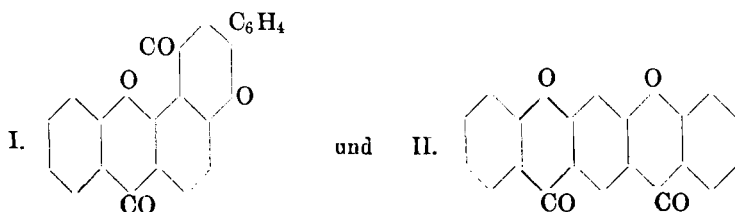
Eine Lösung des Dixanthon in conc. Schwefelsäure zeigt die den meisten Xanthonen eigenthümliche Fluorescenz. Die Lösung erscheint farblos und fluorescirt grünlich, während diejenige des gewöhnlichen Xanthon bläuliche Fluorescenz besitzt.

Um das Vorliegen eines Dixanthon zu beweisen, haben wir die beiden aus dem Resorcin entstehenden Monooxyxantheone mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid destillirt in der Erwartung, aus einem der ersteren das oben beschriebene Dixanthon zu erhalten.

Der Versuch zeigte, dass aus beiden Monooxyxanthonen dieses Dixanthon entsteht. Wir konnten die Identität der drei Verbindun-

<sup>1)</sup> Trotz wiederholt angestellter Versuche erhielten wir stets nur äusserst geringe Mengen eines Sublimats, die für eine Untersuchung des entstandenen Condensationsproductes nicht ausreichend waren. Die Ausbeute liess sich auch nicht erhöhen, als wir das Pyrogallol durch die Pyrogallolcarbon-säure ersetzten.

gen durch den Schmelzpunkt und die Fluorescenz der Lösung in conc. Schwefelsäure sicher feststellen, wenn uns auch nur geringe Mengen der Monooxyxanthone, namentlich des  $\beta$ -Oxyxanthons (0.7 g) für die Ausführung der Destillation zur Verfügung standen. Dieser Befund erlaubt auch, zwischen den beiden für das Dixanthon in Betracht kommenden Formeln:



zu entscheiden. Aus beiden Monooxyxanthonen kann nur das nach der Formel I constituirte Dixanthon entstehen.

#### Oxydixanthone, $C_{20}H_{10}O_5$ .

Aus dem aus Salicylsäure und Phloroglucin entstandenen Reactionsproducte haben Kostanecki und Nessler ein Oxyxanthon isolirt, welches wir nun das  $\alpha$ -Oxydixanthon nennen wollen, da, wie weiter unten gezeigt werden soll, noch gleichzeitig ein zweites ( $\beta$ )-Oxydixanthon in kleiner Menge entsteht.

Die Trennung der beiden Isomeren beruht darauf, dass das  $\beta$ -Oxydixanthon im Gegensatz zu der  $\alpha$ -Verbindung durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat nicht acetylirt wird, und dass das entstandene Acetyl- $\alpha$ -oxydixanthon in Eisessig bedeutend leichter löslich ist als das  $\beta$ -Oxydixanthon.

Das bei der Paarung der Salicylsäure mit Phloroglucin erhaltene Destillat wird mit Alkali ausgekocht, wobei das 1.3-Isoeoxanthon in Lösung geht, und die unlöslichen Natronsalze der beiden Oxyxanthone zurückbleiben. Die abfiltrirten Natronsalze werden alsdann mit Salzsäure zersetzt und die freien Oxydixanthone nach scharfem Trocknen längere Zeit mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat gekocht. Das mit Wasser ausgefällte Product bringt man durch Kochen mit Eisessig in Lösung, welche beim Erkalten das  $\beta$ -Oxydixanthon ausfallen lässt, während das Acetyl- $\alpha$ -Oxydixanthon sich erst auf Wasserzusatz ausscheidet.

Acetyl- $\alpha$ -Oxydixanthon:  $C_{20}H_9O_4(OCOCH_3)$ , krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, welche bei  $213^{\circ}$  schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_9O_4(OCOCH_3)$
C	71.21	70.97 pCt.
H	3.67	3.23 »

Durch Kochen mit Natronlauge lässt sich die Acetylgruppe abspalten. Aus dem hierbei entstandenen Natronsalze lässt sich das  $\alpha$ -Oxydixanthon mit Säuren freimachen und nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig im Zustande völliger Reinheit gewinnen.

Es bildet schwach gelbe Blättchen, welche die früher angegebenen Eigenschaften besitzen.

$\beta$ -Oxydixanthon,  $C_{20}H_{10}O_5$ . Das  $\beta$ -Oxydixanthon krystallisiert aus Eisessig in gelbgefärbten Tafeln, die bei  $326^\circ$  schmelzen. Die Thatsachen, dass dieses Isomere nach dem üblichen Verfahren nicht acetyliert wird, und dass es anscheinend in Alkali unlöslich war, führten Kostanecki und Nessler zu der Vermutung, dass es ein Trixanthon sein könnte, dessen Bildung aus dem Phloroglucin theoretisch wohl möglich erschien.

Indem wir, um bessere Ausbeute von dieser Verbindung zu erhalten, die Destillation mit zwei Molekülen Salicylsäure auf ein Molekül Phloroglucin mehrmals wiederholten, erhielten wir schliesslich eine zur Analyse genügende Quantität dieses stets in geringer Menge auftretenden Nebenproductes.

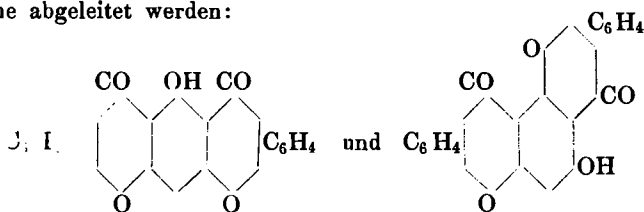
Die ausgeführte Analyse deutete nun bestimmt darauf hin, dass dieser Körper als ein Oxydixanthon aufgefasst werden muss:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{10}O_5$
C	72.41	72.72 pCt.
H	3.20	3.06 »

Durch diesen Befund aufmerksam geworden, haben wir nochmals das Verhalten dieses Isomeren gegen Alkali geprüft. Es hat sich nun gezeigt, dass ein Natronsalz durch Kochen der trockenen Verbindung mit Natronlauge allerdings nicht entsteht und dieselbe auch in kochendem Alkali vollständig unlöslich ist. Löst man aber das  $\beta$ -Oxydixanthon in Eisessig auf und fällt es alsdann mit Wasser, so nimmt das fein vertheilte  $\beta$ -Oxydixanthon Natron beim Kochen auf, indem ein schwach gelbes Salz entsteht. Dieses Verhalten spricht für die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in dieser Verbindung.

Es bleibt indessen sehr auffallend, dass das übliche Acetylierungsverfahren hier selbst nach 24stündiger Einwirkung zu keinem Acetylderivat führt.

Die Existenz des zweiten Oxydixanthon lässt sich übrigens theoretisch sehr gut erklären. Vom Phloroglucin können zwei Oxydixanthe abgeleitet werden:



welche nun beide bekannt sind. Es lässt sich hingegen nicht angeben, welche Formel dem einen und welche dem anderen Oxydixanthon entspricht.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Auffassung dieser Verbindungen als Oxydixanthane dadurch eine wesentliche Stütze erhält, dass, wie wir uns überzeugt haben, dieselben auch aus dem 1.3-Isouxanthon durch nochmalige Destillation mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid entstehen.

Bern, Universitätslaboratorium.

#### 244. M. Kowalski: Zur Kenntniss der Oxychinone.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 12. Mai.)

Im Folgenden will ich zwei Reactionen besprechen, die zwar bei den complicirten Oxychinonen bereits beobachtet und richtig interpretirt worden sind, deren Uebertragung auf die einfacheren Oxychinone indessen nicht ohne einiges Interesse für die Kenntniss dieser Körperklassen sein dürfte.

##### I. Ueberführung der Chinone in Oxychinone durch Oxydation.

Es ist bekannt, dass die Chinone in alkalischer Suspension bei Luftzutritt eine Veränderung erleiden, indem sie allmählich in Lösung gehen und auf Säurezusatz gefärbte Niederschläge liefern.

Das hierbei aus dem Benzochinon entstehende Product ist von Woskresensky<sup>2)</sup> untersucht und Melansäure genannt worden. Die Natur derselben aufzuklären, gelang jedoch dem Genannten nicht, weil er die Säure nicht in krystallisirtem Zustande erhalten konnte. Günstigere Resultate erzielte Korn<sup>3)</sup>, indem er das  $\alpha\alpha$ -Dinaphtyl- $\beta$ -Dichinon der Einwirkung von Luft und wässrigem Alkali aussetzte. Er wies nach, dass jene Verbindung unter Aufnahme zweier Sauerstoffatome in Dioxydinaphtyldichinon,

<sup>1)</sup> Im Auszug erschienen Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie, Jahrg. 1891, No. 28.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chemie 34, 251.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 3020.