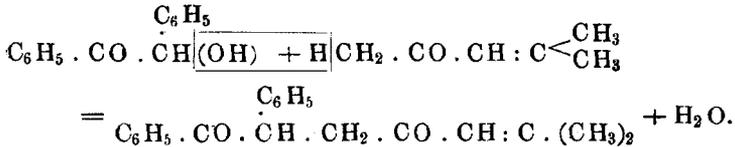


benzolderivat beim Erkalten reichlich aus. Aus Eisessig umkrystallisirt, zeigt es dieselben Eigenschaften und bildet mit Hydroxylamin ein Oxim, welches mit dem oben beschriebenen identisch ist.

Endlich wurde ein gleicher Versuch mit Benzoin und Mesityloxyd gemacht. In diesem Falle war eine Ringschliessung kaum denkbar. Die Kette sollte offen bleiben und die Reaction nach folgender Gleichung, unter Bildung von Desylmesityloxyd verlaufen.



Ganz wider Erwarten entstand in reichlicher Menge dasselbe Tetrahydrobenzolderivat wie vorher, dessen Bildung nur durch Spaltung des Mesityloxyds möglich ist. Um eine wesentliche Verunreinigung des Mesityloxyds durch Aceton auszuschliessen, wurde dasselbe vor der Benutzung fractionirt. Es wird hierdurch also eine Stütze der obigen Theorie beigebracht.

Aus dem Reactionsproduct wurde auch eine bei 110—112° schmelzende Verbindung isolirt, die wohl das erwartete Desylmesityloxyd darstellt. Diese Substanz wird gelegentlich weiter untersucht werden.

Crawfordsville, Ind. Laboratorium des Wabash College.

13. E. Dreher und St. v. Kostanecki: Ueber die Constitution der Monooxyxanthone.

(Eingegangen am 9. Januar.)

Die von dem Einen von uns hervorgehobene Analogie zwischen den Oxyxanthonen und einigen in den Pflanzen vorkommenden gelben Farbstoffen gab Veranlassung zu einer eingehenderen Untersuchung der Hydroxylabkömmlinge des Xanthons, von denen bis vor zwei Jahren nur sehr wenige bekannt waren. Erst die von Kostanecki und Nessler¹⁾ beschriebene Darstellungsweise gab ein Mittel an die Hand, neue Oxyxanthone in grösserer Zahl zu gewinnen. Besonders liess sie sich für die Darstellung der Monooxyxanthone verwerthen, welche, wie Kostanecki und Rutishauser²⁾ mittheilten, alle vier nach unserer Theorie vorausgesehenen in der That erhalten werden konnten.

¹⁾ Diese Berichte 14, 1814.

²⁾ Diese Berichte 25, 1648.

Die Eigenschaften der Monooxyxanthone weichen jedoch wie bereits früher erwähnt, sehr auffallend von einander ab. Aus diesem Grunde haben Kostanecki und Nessler lange gezögert, dieselben als wirkliche hydroxylierte Xanthone aufzufassen, trotzdem ihre Entstehungsweise dafür sprach. Gerade diejenigen beiden Isomeren, welche in ihren Eigenschaften die grössten Unterschiede aufweisen, entstehen gleichzeitig aus Resorcin und Salicylsäure. Das eine dieser Oxyxanthone (das α -Derivat) ist gelb und liefert ein sehr schwer lösliches, intensiv gelb gefärbtes Natronsalz, während das zweite (β -Oxyxanthon) farblos ist und sich sehr leicht mit nur äusserst schwach gelber Färbung in Natronlauge löst.

Wenn nun auch nach der Entdeckung des 2- und des 4-Oxyxanthon der Unterschied zwischen dem α - und dem β -Monooxyxanthon kleiner erscheint, da die beiden ersteren einigermassen den Uebergang von dem α - zu dem β -Oxyxanthon bilden, so war es doch geboten, die Auffassung dieser Körper als Hydroxylsubstitutionsproducte des Xanthon durch einen experimentellen Beweis zu stützen.

Für das α -Oxyxanthon hat bereits Graebe¹⁾ diesen Nachweis erbracht. Beim Destilliren über Zinkstaub erhielt er das Methylendiphenylenoxyd²⁾, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix} C_6H_4$. Auf demselben Wege haben auch wir nun den Zusammenhang des β -Oxyxanthon mit dem Xanthon nachgewiesen.]

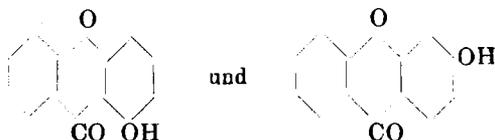
2 g des β -Oxyxanthon werden über Zinkstaub in üblicher Weise destillirt und das erhaltene, halbfeste Destillat in heissem Alkohol aufgenommen. Die stark ziegelrothe Fluorescenz der Lösung konnte durch Kochen mit Thierkohle entfernt werden. Nach dem Verdünnen des Alkohols mit wenig Wasser und Einengen der Flüssigkeit krystallisirten kleine Blättchen aus, die sich in conc. Schwefelsäure mit intensiv grüner Fluorescenz lösten und bei 96° schmolzen, somit schien Xanthen, das nach Graebe bei 98.5° schmilzt, vorzuliegen. Um dies aber sicher zu beweisen, haben wir sie durch Oxydation mittelst Salpetersäure in das Xanthon übergeführt, das sowohl durch seinen Schmelzpunkt als auch durch die charakteristische blaue Fluorescenz sicher als solches erkannt werden konnte.

¹⁾ Ann. d. Chem. 254, 299.

²⁾ Wir schlagen vor, diesen Körper, der zum Xanthon in derselben Beziehung steht, wie das Anthracen zum Anthrachinon, der Einfachheit wegen als Xanthen zu bezeichnen. Dieser Name würde gestatten, die Derivate des Methylendiphenylenoxyds, welche bisher unter verschiedenen Namen beschrieben sind, übersichtlicher zu bezeichnen. Die von Claisen (Ann. d. Chem. 237, 261) als Benzal- β -dinaphtyloxyd bezeichnete Verbindung würde z. B. Phenylidinaphtoxanthen heissen.

Durch die Feststellung, dass die als β -Oxyxanthon bezeichnete Verbindung ebenso wie das α -Oxyxanthon in der That ein Monooxyxanthon ist, bestätigt sich die früher ausgesprochene Ansicht, dass die Stellung der Hydroxylgruppen die Eigenschaften der Oxyxanthone bedeutend modificirt. Ein klarer Ueberblick über die Funktion der einzelnen Hydroxyle lies sich aber nur dann erwarten, wenn die Constitution der vier isomeren Oxyxanthone vollständig aufgeklärt war. Wir haben es deshalb unternommen, die Stellung der Hydroxylgruppen im α - und im β -Oxyxanthon zu bestimmen, was bisher mit Sicherheit noch nicht geschehen war.

Wie bereits erwähnt, entstehen die beiden genannten Monooxyxanthone durch Paarung der Salicylsäure mit Resorcin. Sie besitzen demnach die Constitutionsformeln:



Die Frage, welche dieser Formeln das eine und welche das zweite Oxyxanthon vorstellt, suchten wir dadurch zu entscheiden, dass wir ein Homologes des Resorcins, das nur ein einziges Xanthonderivat liefern kann, mit der Salicylsäure paarten und die Eigenschaften des so entstehenden homologen Oxyxanthons mit denen der in Rede stehenden α - und β -Isomeren verglichen. Dasjenige der beiden Isomeren, welches in seinen Eigenschaften dem Homologen ähneln wird die dem letzteren entsprechende Constitution besitzen. Da die beiden Monooxyxanthone so durchaus verschiedene Eigenschaften haben, so konnte jener Analogieschluss auf keine Schwierigkeiten stossen. Das rigorose Bedenken, dass der Eintritt von Methylgruppen die Eigenschaften der Monooxyxanthone wesentlich modificiren könnte, ist durch den Befund von Kostanecki und Nessler¹⁾ beseitigt, wonach die durch Copulirung des Orcins mit der Salicylsäure dargestellten Oxy-Methylxanthone mit den vom Resorcin derivirenden Oxyxanthonen vollständig analoge Eigenschaften aufweisen.

1-Oxy-2, 4-Dimethylxanthon, $C_{13} H_5 O_2 (CH_3)_2 (OH)$.

Von den bekannten Homologen des Resorcins, die der gestellten

Bedingung genügen, ist das *m*-Xylorcin am leichtesten

zugänglich. Die Paarung erfolgt nicht viel schwerer als mit dem Resorcin.

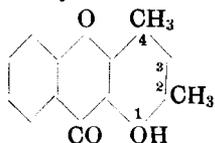
Wir haben das Gemisch von *m*-Xylorcin und Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid in kleinen Quantitäten aus einer Retorte destillirt und die im Halse der Retorte abgesetzten gelben Nadeln mit Alkohol aufgenommen. Auf Zusatz von Natronlauge zu der heissen alkoholischen Lösung schied sich ein intensiv gelbes Natriumsalz ab, das selbst in kochendem Wasser vollständig unlöslich war. Diese Thatsache genügte schon, um in der entstandenen Verbindung ein Analogon des α -Oxyxanthons zu erkennen.

Die Reindarstellung des Oxy-Dimethylxanthons lässt sich aber nicht mit derselben Leichtigkeit wie beim α -Oxyxanthon bewerkstelligen. Während nämlich das α -Oxyxanthon behufs seiner Trennung von dem gleichzeitig aus der Salicylsäure entstehenden Xanthon durch wiederholtes Auskochen mit Natronlauge in Lösung gebracht werden kann, lässt sich das Oxy-Dimethylxanthon wegen der Unlöslichkeit seines Natronsalzes auf diese Weise nicht isoliren. Wir waren gezwungen durch häufiges Krystallisiren des Rohproductes aus Alkohol eine Trennung vom Xanthon zu versuchen. Anfangs gelang dies nicht, da das Oxy-Dimethylxanthon bei Gegenwart von Xanthon keinen genügenden Unterschied in der Löslichkeit zeigt. Als wir aber durch Anwendung eines Ueberschusses an *m*-Xylorcin dafür sorgten, dass bei der Destillation nur wenig Xanthon entstand, liess sich der Rest des Xanthons durch Umkrystallisiren aus Alkohol entfernen, und das reine Oxy-Dimethylxanthon erwies sich in diesem Lösungsmittel bedeutend schwerer löslich als das Xanthon.

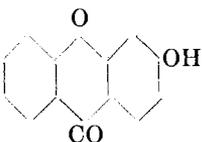
Das Oxy-Dimethylxanthon krystallisirt in langen, glänzenden, gelben Nadeln. Dieselben schmolzen bei 160° , jedoch nicht ganz scharf. Möglicherweise enthielt unsere Substanz noch Spuren von Xanthon, die wir bei der geringen Menge des uns zur Verfügung stehenden Materials nicht vollständig zu entfernen vermocht hatten.

Analyse: Gef. Proc.: C 74.52, H 5.19; ber. für $C_{13}H_5O_2(CH_3)_2OH$ Proc.: C 75.00, H 5.00.

Auch in seinen übrigen Eigenschaften gleicht das Oxy-Dimethylxanthon völlig dem α -Oxyxanthon und dem aus dem Orcin entstehenden α -Oxy-Methylxanthon; es unterliegt daher keinem Zweifel, dass es ein Homologes dieser Verbindungen ist. Da nun das Oxy-Dimethylxanthon das Hydroxyl nur in der Stellung 1 besitzen kann:



, so muss das erstgenannte α -Oxyxanthon als 1-Oxyxanthon und das α -Oxy-Methylxanthon als 1-Oxy-3-Methylxanthon bezeichnet werden. Für das β -Oxyxanthon bleibt alsdann nur

die Formel:  übrig; es stellt somit das 3-Oxyxanthon vor.

Auch das aus dem Orcin dargestellte β -Oxy-Methylxanthon kann nun seinen richtigen Namen »3-Oxy-1-Methylxanthon« erhalten.

Die Stellung der Hydroxylgruppe in allen vier Isomeren kann nun als bekannt angesehen werden. Die Constitution des 2- und des 4-Oxyxanthons ergibt sich nämlich unzweideutig aus ihrer Bildungsweise, indem das erstere aus dem Hydrochinon, das letztere aus dem Brenzcatechin entsteht und von beiden genannten Phenolen nur ein einziges Oxyxanthon theoretisch abgeleitet werden kann.

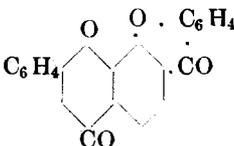
Hr. Schidrowitz hat nun noch den Beweis erbracht, dass das 4-Oxyxanthon in der That ein Xanthonderivat ist. Obgleich ihm sehr wenig vom 4-Oxyxanthon (0.7 g) zu Gebote stand, und die Zinkstaubdestillation bei diesem Isomeren sehr schlecht geht, konnte er doch das Xanthen mit aller Schärfe nachweisen. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, die sich in conc. Schwefelsäure mit intensiv grüner Fluorescenz lösten. Bei der Oxydation wurde ein Körper erhalten, der mit conc. Schwefelsäure die für das Xanthon charakteristische bläulich fluorescirende Lösung ergab.

o-Dixanthon, $C_{20}H_{10}O_4$.

Bei der Darstellung des 4-Oxyxanthons trat als Nebenproduct eine in Alkohol sehr schwer lösliche Verbindung auf, die schon früher Kostanecki und Rutishauser¹⁾ beobachtet haben. Nach den Versuchen des Hrn. Schidrowitz lässt sich ihre Ausbeute erhöhen, wenn man bei der Destillation auf 1 Mol. Brenzcatechin 2 Mol. Salicylsäure anwendet. Die Analyse stellte fest, dass dieser Körper die Zusammensetzung eines Dixanthons besitzt:

Analyse: Gef. Proc.: C 76.53, H 3.06: ber. für $C_{20}H_{10}O_4$ Proc.: C 76.43, H 3.18.

Seiner Entstehungsweise nach kann dieses Dixanthon nur die Con-

stitutionsformel:  besitzen und mag deshalb als

o-Dixanthon (zum Unterschiede von dem aus Resorcin entstehenden *m*-Dixanthon²⁾) bezeichnet werden.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1650.

²⁾ Diese Berichte 25, 1655.

Es krystallisirt aus Eisessig in langen, weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln, welche bei 317° schmelzen. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz auf.

Mit der so ermittelten Constitution lassen sich die Eigenschaften der vier Monooxyxanthone sehr gut in Einklang bringen. Der Unterschied in der Färbung ist hier durch die Entfernung der salzbildenden Gruppe, also des Hydroxyls, von dem Chromophor CO bedingt. Das 1-Oxyxanthon ist gelb gefärbt, es besitzt das Hydroxyl dem Chromophor am nächsten, nämlich in der Orthostellung. Das 2-Oxyxanthon ist schwach gefärbt, indem die beiden die Farbe bedingenden Gruppen in der Meta-Stellung zu einander stehen und somit schon weiter entfernt von einander liegen.

Dieselbe Stellung finden wir auch in dem 4-Oxyxanthon. Dasselbe ist allerdings farblos, löst sich aber mit intensiv gelber Farbe in Alkali auf, so dass der Farbstoffcharakter noch deutlich zu Tage tritt. Ganz anders verhält es sich nun mit dem 3-Oxyxanthon, in welchem das Hydroxyl die Parastellung zum Chromophor einnimmt. Hier kann man die gelbe Färbung nur in der concentrirten Lösung des Natriumsalzes wahrnehmen. Eine verdünnte alkalische Lösung erscheint farblos und die freie Verbindung ist rein weiss.

Die Betrachtung gewinnt dadurch an Interesse, dass bei anderen Farbstoffen, die nur ein einziges Chromophor enthalten, ähnliche Verhältnisse vorzuliegen scheinen.

Im Hinblick auf die Aehnlichkeit der Oxyxanthone mit einigen in den Pflanzen vorkommenden gelben Farbstoffen haben wir nun das Verhalten der Monooxyxanthone beim Methyliren studirt. Es war zu erwarten, wenn diese Analogie wirklich zutrifft, dass nicht alle vier Isomeren mit derselben Leichtigkeit Methylgruppen aufnehmen würden. Dafür sprach die zuerst von Herzig beim Quercetin festgestellte Thatsache, dass der resultirende Aethyläther noch ein freies Hydroxyl enthält. Da auch das Gentisein (Trioxyxanthon) ein ganz ähnliches Verhalten aufwies, so war zu vermuthen, dass die Hydroxyle in den Oxyxanthonen je nach ihrer Stellung entweder ätherificirt werden, oder (bei Einhaltung der bei dem Gentisein gewählten Bedingungen) unverändert bleiben würden. Man konnte sogar voraussagen, welches Monoxyxanthon sich beim Methyliren besonders widerstandsfähig erweisen würde. Die partiell ätherificirten Aether liefern gelbe, unlösliche Natriumsalze, die zuweilen auffallend dem 1-Oxyxanthonnatrium ähneln, daher lag die Annahme nahe, dass das 1-Oxyxanthon gleich diesen ihm sonst so nahestehenden Verbindungen nicht methylirbar sein würde. Der Versuch hat in der That gezeigt, dass das 1-Oxyxanthon unter den beim Quercetin und Gentisin gewählten Be-

dingungen keine Methylgruppen aufnimmt. Wir haben es wiederholt und gleichzeitig mit Gentisin zu methyliren versucht, haben aber stets 1-Oxyxanthon zurückerhalten. Seine drei Isomeren lieferten hingegen leicht und mit guter Ausbeute die entsprechenden Methyläther.

2 - O x y x a n t h o n m e t h y l ä t h e r , $C_{14}H_{10}O_3$.

Ein Molokül 2-Oxyxanthon wurde mit einem Molekül Kalihydrat und etwas mehr als einem Molekül Methyljodid in methylalkoholischer Lösung einige Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct bildete eine Krystallmasse, welche, um sie von unangegriffenem 2-Oxyxanthon zu befreien, mit warmer, verdünnter Natronlauge behandelt wurde. Der Rückstand krystallisirte aus Alkohol in schönen, weissen Nadeln, die bei 131.5° schmolzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelbgrüner Fluorescenz lösten.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$ Proc.: C 74.33, H 4.42; gef. Proc.: C 74.23 H 4.48.

3 - O x y x a n t h o n m e t h y l ä t h e r , $C_{14}H_{10}O_3$.

Auf dieselbe Weise wie das 2 - Oxyxanthon methylirt, ergab das 3-Oxyxanthon einen Methyläther, der aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirte. Sein Schmelzpunkt lag bei 128.5° . Concentrirte Schwefelsäure nahm den Aether mit bläulicher Fluorescenz auf.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$ Proc.: C 74.33, H 4.42; gef. Proc.: C 74.60 H 4.42.

4 - O x y x a n t h o n m e t h y l ä t h e r , $C_{14}H_{10}O_3$.

Der aus dem 4-Oxyxanthon dargestellte Methyläther krystallisirte aus Alkohol in weissen, zu Rosetten vereinigten Nadeln, die bei 165° schmolzen und von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen wurden.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$ Proc.: C 74.33, H 4.42; gef. Proc.: C 73.88 H 4.92.

Um weiter zu sehen, ob auch bei den Polyoxyxanthonen das Hydroxyl in der Orthostellung zum Carboxyl nicht ätherificirt wird, haben wir das von Nessler und dem Einen von uns aus dem Phloroglucin erhaltenen Isoeuxanthon methylirt. Dieses Isoeuxanthon enthält ein Hydroxyl in der Stellung 1, das zweite in 3. Es war also nach dem oben geschilderten Verhalten des 1- und des 3-Monooxyxanthons zu erwarten, dass nur das Hydroxyl an der Stelle 3 eine Methylgruppe aufnehmen würde, so dass beim Methyliren des Isoeuxanthons nur ein Monomethyläther entstehen sollte. Der Versuch hat dieser Erwartung vollständig entsprochen.

1, 3 - I s o e u x a n t h o n m o n o m e t h y l ä t h e r , $C_{13}H_8O_2(OCH_3)(OH)$.

Bei der Methylirung wurden genau die gleichen Bedingungen wie bei den Monooxyxanthonen und dem Gentisein eingehalten. An der

Wandung des Einschmelzrohrs schieden sich wie beim Gentisin und dem 1-Oxyxanthon gelbe, zu Gruppen vereinigte Nadeln ab, die sich als das Natronsalz des Isoeuxanthonmethyläthers erwiesen. Durch Säure in Freiheit gesetzt, krystallisirte der Aether aus Eisessig in Nadeln, die bei 145° schmolzen. Die Analyse stellte fest, dass nur eine Methylgruppe in das Isoeuxanthon eingetreten war.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_6O_2(OCH_3)OH$ Proc.: C 69.42, H 4.13; gef. Proc.: C 69.37, H 4.25.

Diese Verbindung ähnelt sehr dem Gentisinmethyläther. Wie jene ist sie in Alkohol schwer löslich und liefert ein schwer lösliches, gelbes Natronsalz, das dem 1-Oxyxanthonnatrium vollständig gleicht.

Die Nichtmethylirbarkeit des 1-Oxyxanthons im Gegensatz zu den erwähnten beiden Isomeren und die partielle Methylirbarkeit des 1, 3-Isoeuxanthon deuten auf die Möglichkeit hin, dass die nicht vollständig methylirbaren Oxyxanthone das frei gebliebene Hydroxyl in derselben Stellung wie das 1-Oxyxanthon, also in der Orthostellung zum Carboxyl enthalten. Wie werthvoll aber auch diese Folgerung für die Aufklärung der Constitution der Polyoxyxanthone erscheinen mag, so kann sie doch zu diesem Zwecke nur mit der grössten Vorsicht verwerthet werden.

Die partiell methylirten Oxyxanthone enthalten nämlich neben freiem Hydroxyl noch Methoxylgruppen und es ist deshalb die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass bei Anwesenheit von mehreren Methoxylgruppen Hydroxyle in anderen Stellungen als in der Orthostellung zum Carboxyl nicht methylirbar werden und den Verbindungen die Eigenschaft ertheilen können, schwer lösliche Natronsalze zu liefern. Das Natriumsalz des 2-Oxyxanthons z. B. ist auch intensiv gelb gefärbt, besitzt nur viel grössere Löslichkeit in Wasser als das 1-Oxyxanthonnatrium. Ob dieses Natronsalz bei Gegenwart von Methoxylgruppen nicht ebenfalls unlöslich und schwer ätherificirbar wird, lässt sich nach den bisher bekannten Thatsachen mit Sicherheit nicht entscheiden.

Es erscheint uns auch nach den zur Zeit vorliegenden Angaben nicht unmöglich, dass bei den Oxyketonen die Hydroxylgruppe in der Orthostellung zum Carbonyl einen ähnlichen Einfluss wie bei den Oxyxanthonen auf die Eigenschaften dieser Verbindungen ausübt.

Wir sind im Begriff die orthohydroxylirten Ketone nach dieser Richtung zu untersuchen, um möglicherweise Verbindungen aufzufinden, die in den oben hervorgehobenen Reactionen dieselben Analogien mit den gelben Pflanzenfarbstoffen aufweisen, die bei den Oxyxanthonen unstreitig deutlich hervortreten.

B e r n , Universitätslaboratorium.