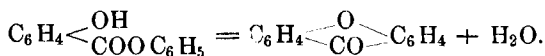


14. W. Baumeister: Ueber die Darstellung der Oxyxanthone aus den Salolen mehrwerthiger Phenole.

(Eingegangen am 9. Januar.)

Wie Seiffert¹⁾ gefunden hat, erleidet das Salol beim Erhitzen eine Umlagerung, indem unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser das Xanthon entsteht:



In der Hoffnung, dass diese Bildungsweise des Xanthons sich auf die Oxyxanthone übertragen lassen werde, habe ich die Salole mehrwerthiger Phenole (des Resorcins und des Hydrochinons) der analogen Behandlung unterworfen. Würde bei diesen Verbindungen die Reaction in demselben Sinne verlaufen, so wäre damit eine neue Darstellungsweise der Oxyxanthone resp. der Dixanthone gegeben.

Das

Disalicyl-Resorcin, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})]_2$,

stellte ich nach der Patentvorschrift von F. von Heyden und M. Nencki²⁾ dar, indem ich 1 Mol. Resorcin und 2 Mol. Salicylsäure mit Phosphoroxychlorid auf 120° erhitze. Nach der Extraction des glasartig erstarrten Reactionsproductes mit siedendem Alkohol wurden die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle behufs Reinigung unter Zuhülfenahme von Thierkohle noch einmal aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt. Die erhaltenen weissen Nadeln schmolzen bei 111° und gaben bei der Analyse Zahlen, die für die vollständige Reinheit der Verbindung sprachen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_6$ Proc.: C 68.57, H 4.00; gef. Proc.: C 68.59 H 4.02.

Das Disalicylresorcin entsteht übrigens nach meinen Erfahrungen auch beim Erhitzen von molecularen Mengen Resorcin und Salicylsäure, so dass jedenfalls das in der erwähnten Patentvorschrift beschriebene Monosalicylresorcin erst von dem gleichzeitig entstehenden Disalicylat getrennt werden muss und deshalb schwieriger in reinem Zustande zu erhalten ist.

Um nun die gedachte Umlagerung zu bewirken, habe ich das Disalicylresorcin einige Stunden lang in einer aufwärts gerichteten Retorte erhitzt und alsdann die dickflüssig gewordene Masse der Destillation unterworfen. Beim Ausziehen des Destillationsproductes mit siedendem Alkohol ging der grösste Theil in Lösung. Ungelöst blieb ein Körper, der aus Eisessig in Nadeln vom Schmelzpunkt 256°

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 31, 478.

²⁾ D. R.-P. No. 43713 vom 22. Juli 1887.

krystallisirte und durch die grünliche Fluorescenz seiner mit concentrirter Schwefelsäure bewirkten Lösung mit dem von Kostanecki und Seidmann¹⁾ beschriebenen Dixanthon identificirt werden konnte.

Der alkoholische Auszug wurde eingeeengt und mit verdünnter Natronlauge versetzt. Es entstand ein intensiv gelb gefärbter Niederschlag, während das Filtrat nur schwach gelb erschien und in sehr verdünnter Lösung eine bläuliche Fluorescenz zeigte. Durch Zusatz von Säure fiel aus der Lösung ein flockiger Körper aus, der aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirte. Alle Eigenschaften dieser Verbindung liessen keinen Zweifel übrig, dass hier das von Kostanecki und Nessler²⁾ beschriebene 3-Oxyxanthon vorlag. Zum Ueberfluss wurde noch die Acetylverbindung dargestellt, die den von Kostanecki und Rutishauser³⁾ angegebenen Schmelzpunkt $157 - 158^{\circ}$ besass.

Die Untersuchung des oben erwähnten, gelben Niederschlages ergab, dass er, wie zu erwarten war, hauptsächlich aus dem Natriumsalze des 1-Oxyxanthon bestand. Daneben habe ich nur noch Xanthon aufgefunden. Das 1-Oxyxanthon wurde zur vollständigen Reinigung durch wiederholtes Auskochen des Niederschlages mit Natronlauge und viel Wasser in Lösung gebracht, mit Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Bei der Destillation des Disalicylresorcins entstehen also dieselben xanthonartigen Körper, die bei der Destillation der Salicylsäure mit Resorcinn und Essigsäureanhydrid aufgefunden worden sind. Die Ausbeuten sind nach beiden Methoden fast gleich, indessen kann man bei der oben beschriebenen Darstellungsweise etwas grössere Mengen in Arbeit nehmen.

Alle Versuche, durch Zusatz von wasserentziehenden Mitteln die Ausbeute zu erhöhen, blieben bis jetzt erfolglos. Dieselbe Erfahrung haben auch Graebe und Früh⁴⁾ bei der Darstellung des Xanthon aus dem Salol gemacht.

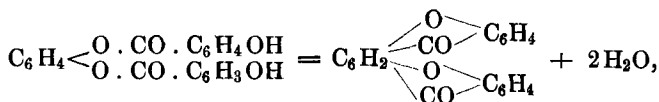
Die Umlagerung des Salols geht aber viel leichter von statten als die des Disalicylresorcins. Eine Erklärung hierfür lässt sich sehr wohl geben. Die Umwandlung der letztgenannten Verbindung in xanthonartige Körper ist in der That mit grösseren Schwierigkeiten verbunden. Dieselbe Reaction, welche sich bei Ueberführung des Salols in das Xanthon nur einmal vollzieht, tritt bei einem Theile des Disalicylresorcins unter Bildung des Dixanthon zweimal ein:

¹⁾ Diese Berichte **25**, 1655.

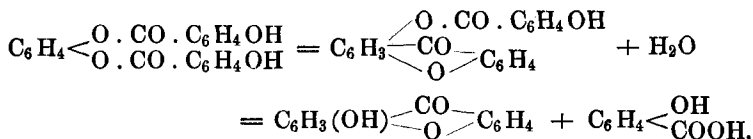
²⁾ Diese Berichte **24**, 1984.

³⁾ Diese Berichte **25**, 1649.

⁴⁾ Ann. d. Chem. **254**, 282.



Ein anderer Theil der Substanz erfährt die beim Salol beobachtete Umlagerung allerdings nur einmal, aber die intermediär gebildeten Salicylverbindungen der Monooxyxanthere werden gleichzeitig durch das Reactionswasser verseift.



Noch ungünstiger verläuft die Destillation des Disalicyl-Hydrochinons.

Disalicyl-Hydrochinon, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}))_2$.

Diese Verbindung entsteht ausserordentlich glatt, wenn man die Schmelze von 1 Mol. Hydrochinon und 2 Mol. Salicylsäure bei einer Temperatur von 120° mit Phosphoroxychlorid behandelt. Es bilden sich hier keine gefärbten Nebenproducte wie dies bei der Darstellung des Disalicylresorcins der Fall ist. Beim einmaligen Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man weisse Nadeln, die bei 148° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ Proc.: C 68.57, H 4.00; gef. Proc.: C 68.21, H 3.97.

Bei der Destillation des Disalicyl-Hydrochinons bildete sich 2-Oxyxanthon neben Xanthon. Die Trennung geschah mittels verdünntem Alkali, in dem das 2-Oxyanthon leicht löslich ist. Dasselbe konnte durch directen Vergleich mit dem aus Salicylsäure, Hydrochinon und Essigsäureanhydrid gewonnenen 2-Oxyxanthon leicht identificirt werden. Die Ausbeuten sind bei beiden Methoden ungefähr gleich. Die Bildung eines Dixanthon habe ich nicht beobachtet.

Um zu erfahren, ob die beschriebene Darstellungsweise der Oxyxanthere auch für die Gewinnung der Oxy-Phenonaphtoxanthere zweckmässig ist, habe ich aus Resorcin und einer Salicylsäure der Naphtalinreihe, der bei 216° schmelzenden β -Naphtolcarbonsäure, das Salol dargestellt und dasselbe der Destillation unterworfen.

Das

Dinaphtsalicyl-Resorcin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH}))_2$ habe ich erhalten, indem ich 2 Mol. β -Naphtolcarbonsäure und 1 Mol. Resorcin mit Phosphoroxychlorid auf 110° erhitzte. Es krystallisirt in Nadeln, die bei 232° — 233° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{18}O_6$ Proc.: C 74.66, H 4.00; gef. Proc.: C 74.20, H 4.07.

Die trockne Destillation dieser Verbindung ergab ein gelbliches Destillat, welches mit Natronlauge behandelt ein intensiv gelb gefärbtes und in Wasser unlösliches Natronsalz lieferte, was entschieden für das Vorliegen eines Oxyphenonaphtoxanthons spricht. Die Reindarstellung des freien Oxyphenonaphtoxanthons ist aber hier mit denselben Schwierigkeiten verbunden, denen Kostanecki¹⁾ bei der Darstellung des Oxyphenonaphtoxanthons aus β -Naphtholcarbonsäure begegnete. Bei beiden Methoden entsteht als Nebenproduct das γ -Dinaphtoxanthon²⁾, das sich nur durch häufiges und mit Verlusten verbundenes Umkrystallisiren aus dem Oxyphenonaphtoxanthon entfernen lässt.

Offenbar verdankt das Letztere seine Entstehung dem Umstande, dass die bei der theilweisen Verseifung des Dinaphtsalicylresorcins abgespaltene β -Naphtholcarbonsäure sich für sich in statu nascendi zum γ -Dinaphtoxanthon condensirt. Dass die Salicylsäure bei der trocknen Destillation geringe Mengen von Xanthon liefert, hat schon Klepl³⁾ gezeigt; ich habe mich noch überzeugt, dass auch die β -Naphtholcarbonsäure vom Schmelzpunkt 216° bei der trocknen Destillation die Xanthoncondensation erfährt, indem ich das γ -Dinaphtoxanthon in dem Destillate nachgewiesen habe. Beide Versuche zeigen, wie grosse Tendenz die Salicylsäuren haben, sich zu Xanthon zu condensiren; es fehlt uns aber zur Zeit an Methoden, die geeignet wären, den quantitativen Verlauf dieser Reaction zu bewirken.

Bern, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1645.

²⁾ Ein Zusammenhang zwischen beiden Methoden lässt sich theoretisch sehr leicht herstellen, wenn man annimmt, dass bei der Paarung der Salicylsäuren mit den Phenolen zu Oxyxanthonen (durch Destillation mit Essigsäureanhydrid) intermediär Salole entstehen. Das in dieser Arbeit wiederholt hervorgehobene Auftreten stets derselben xanthonartigen Körper bei beiden Darstellungsmethoden verleiht dieser Annahme eine gewichtige Stütze.

Kostanecki.

³⁾ Journ. f. prakt. Chemie 28, 218.