

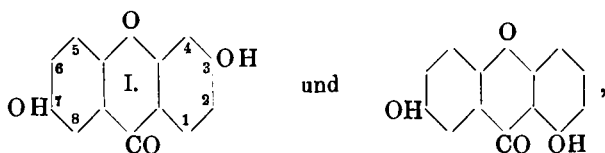
früher von Willm und Wischin¹⁾ und später von Paul J. Meyer²⁾ untersucht wurde.

Zum Schluss möchte ich noch bemerken, dass ich den Dimethyläther des Acetobrenzcatechins, $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$, dargestellt habe, der sich als identisch mit der Acetoveratron von Neitzel³⁾ erwiesen hat. Der Dimethyläther krystallisiert in farblosen rhombischen Krystallen, die bei 48° schmelzen und bei 5 mm Druck bei 207° siedend. Es geht hieraus hervor, dass das durch Reduction des Chloracetobrenzcatechins mittels Zinn und Salzsäure von mir dargestellte Acetobrenzcatechin, für das ich den Schmp. bei 116° gefunden habe, identisch ist mit dem Acetoprotocatechon von Neitzel, für welchen Körper er den Schmp. bei $96-98^\circ$ angegeben hat.

375. St. v. Kostanecki: Ueber die Constitution des Euxanthons.

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Ueber die Stellung der beiden Hydroxylgruppen im Euxanthon hat man bereits mehrmals die Ansichten geändert. Nach der Ausführung der Euxanthon synthese (aus Hydrochinoncarbonsäure und β -Resorecylsäure durch Graebe⁴⁾) schien allerdings diese Frage im Sinne der Formel I (s. u.) gelöst worden zu sein; indessen zeigten bald nachher Nessler und ich⁵⁾, dass das Euxanthon auch durch Paarung von Hydrochinoncarbonsäure mit Resorcin entsteht, dass ihm somit zwei Formeln:



zukunft kommen können, zwischen welchen erst weitere Versuche entscheiden konnten.

Bei der Untersuchung der Oxyxanthane habe ich nun eine Reihe von Thatsachen kennen gelernt, die sich viel besser mit der neuen Formel II des Euxanthon in Einklang bringen lassen. Diese Beobachtung habe ich in Gemeinschaft mit den Herren W. Howald und Ph. Schidrowitz weiter verfolgt, um die Auffassung des Euxanthon als 1,7-Dioxyxanthon durch eingehendere Versuche zu prüfen.

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1868, 74.

²⁾ Diese Berichte 8, 1158.

³⁾ Neitzel, diese Berichte 24, 2363.

⁴⁾ Diese Berichte 22, 1405.

⁵⁾ Diese Berichte 24, 3983.

Zunächst wurde festgestellt, dass bei der Paarung der Salicylsäure mit Resorcin bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid der Salicylsäurerest mit Vorliebe zwischen die beiden Hydroxyle in das Resorcinmolekül eingreift, sodass unter allen Bedingungen das 1-Oxyxanthon als Hauptproduct auftritt, während das 3-Oxyxanthon in verhältnissmässig sehr geringer Ausbeute entsteht. Um zu erfahren, ob auch bei homologen Salicylsäuren dieselben Verhältnisse obwalten, haben wir die drei im Handel befindlichen Kresotinsäuren mit Resorcin und Essigsäureanhydrid destillirt.

Die erhaltenen Destillate wurden mit Alkohol aufgenommen und die eingeeengten alkoholischen Lösungen mit Natronlauge versetzt. Hierbei fiel das sehr schwer lösliche Natronsalz des gebildeten Methyl-1-Oxyxanthons und das durch Condensation der betreffenden Kresotinsäure mit sich selbst entstehende Dimethylxanthon aus, während das zugehörige Methyl-3-Oxyxanthon in der alkalischen Lösung gelöst blieb und durch Säuren ausgefällt werden konnte.

Die Ausbeute an letzterem war aber in jedem Falle so gering, dass die Isolirung dieser Verbindung nicht der Mühe lohnte. Die Methyl-1-Oxyxanthone hingegen liessen sich leicht in der zur Untersuchung erforderlichen Menge erhalten. Sie wurden zur Trennung von den Dimethylxanthonen, durch wiederholtes Auskochen des oben erwähnten Niederschlags in Lösung gebracht, mit Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. (s. Tabelle I.)

Tabelle I.

Name	Darstellung aus Resorcin und	Krystallform	Schmp.	Gef. Procente	Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$
5 - Methyl-1-Oxyxanthon	<i>o</i> -Kresotinsäure	Gelbe Nadeln	152°	C 74.32, H 4.72	} C 74.33, H 4.42
6 - Methyl-1-Oxyxanthon	<i>m</i> -Kresotinsäure	Schwach gelbe Blättchen	176°	C 74.28, H 4.50	
7 - Methyl-1-Oxyxanthon	<i>p</i> -Kresotinsäure	Gelbe Blättchen	135°	C 74.61, H 4.58	

Tabelle II.

Name	Darstellung aus Orcin und	Krystallform	Schmp.	Gef. Procente	Ber. für $C_{15}H_{12}O_3$
(5, 3) - Dimethyl-1-Oxyxanthon	<i>o</i> -Kresotinsäure	Gelbe Nadeln	145°	C 74.98, H 5.07	} C 75.00, H 5.00
(6, 3) - Dimethyl-1-Oxyxanthon	<i>m</i> -Kresotinsäure	Lange, schwach gelbe Nadeln	139°	C 74.80, H 5.07	
(7, 3) - Dimethyl-1-Oxyxanthon	<i>p</i> -Kresotinsäure	Gelbe Nadeln	169°	C 74.91, H 5.05	

Ganz ähnlich wie das Resorcin liefern auch seine Homologen, das Orcin und das Kresorcin, mit der Salicylsäure als Hauptproducte Methyl-1-Oxyxanthone.

Die Ausbeute an den isomeren Methyl-3-Oxyxanthonen ist auch hier ausserordentlich gering. Das bisher nicht beschriebene, aus dem Kresorcin entstehende 2- oder 4-Methyl-1-Oxyxanthon krystallisirt aus Alkohol in schönen, gelben Nadeln, die bei 112° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$.

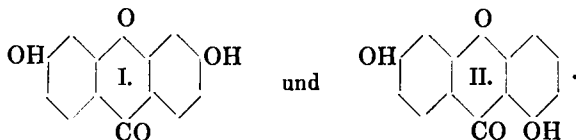
Procente: C 74.33, H 4.42.

Gef. » » 74.23, » 4.88.

Mit dem Orcin haben wir noch die drei Kresotinsäuren bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid gepaart und übereinstimmend mit den obigen Erfahrungen die Bildung der Dimethyl-1-Oxyxanthone in weitaus überwiegender Menge festgestellt.

Die Reindarstellung dieser Verbindungen (s. Tabellé II) geschah in der bei den isomeren Methyl-1-Oxyxanthonen angegebenen Weise. Die Isolirung der Dimethyl-3-Oxyxanthone wurde in Folge ihrer geringen Ausbeute nicht vorgenommen.

Wenn nun alle die obigen Salicylsäuren bei der Xanthoncondensation zwischen die beiden Hydroxylgruppen des Resorcins eingreifen, so lag auch die Vermuthung nahe, dass die Oxysalicylsäuren sich ganz ähnlich verhalten werden. Dass dies in der That zutrifft, liess sich bei demjenigen Isoeuxanthon, welches durch Zusammentreten der β -Resorecylsäure mit Resorcin entsteht, beweisen. Dieses Isoeuxanthon kann seiner Bildung nach entweder (3, 6)- oder (1, 6)-Dioxyxanthon sein:



Wäre die erstere Formel die richtige, so würde, wenn man die von Dreher und mir¹⁾ bei den Monooxyxanthonen erzielten Resultate berücksichtigt, beim Methyliren die Bildung eines Dimethyläthers zu erwarten sein. Entstände dennoch nur ein partiell methylirter Aether, so müsste derselbe jedenfalls in Alkali löslich sein, da er das freie Hydroxyl an der Stelle 3 enthalten würde und das 3-Oxyxanthon in Alkalien sehr leicht löslich ist. Ganz anders hingegen müsste sich ein nach der Formel II constituirtes Dioxyxanthon verhalten. Da in den Oxyxanthonen, welche ein Hydroxyl an der Stelle 1 besitzen, dieses Hydroxyl beim Methyliren unangegriffen bleibt, so müsste ein so constituirtes Isoeuxanthon einen Monomethyläther liefern, der so

1) Diese Berichte 26, 76.

wie die partiell methylirten und nur noch ein in 1 befindliches Hydroxyl enthaltenden Oxyxanthonäther ein gelbes, unlösliches Natronsalz bilden würde.

Der Versuch bat für die letztere Formel entschieden.

Beim Methyliren des Isoeuxanthon⁶s haben wir einen (1, 6) - Dioxyxanthonmethyläther, $C_{13}H_6O_2(OCH_3)(OH)$, erhalten, dessen alkoholische Lösung beim Versetzen mit verdünnter Natronlauge sein Natronsalz als intensiv gefärbten Niederschlag lieferte. Dasselbe wurde abfiltrirt, behufs Trennung von etwa unangegriffenem Isoeuxanthon mit verdünntem Alkali ausgewaschen, mit Salzsäure zersetzt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es schieden sich kleine, ledergelbe Blättchen vom Schmp. 143 – 144⁰ aus:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}O_4$.

Procente: C 69.42, H 4.13.

Gef. » » 69.31, » 4.24.

Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in dieser Verbindung wurde noch durch die Darstellung ihrer Acetylverbindung nachgewiesen. Sie krystallisirte aus verdünntem Alkohol in weissen, bei 150⁰ schmelzenden Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_5$.

Procente: C 67.60, H 4.22.

Gef. » » 67.72, » 3.93.

Durch die Ermittlung der Constitution für das obige Isoeuxanthon erhält die für das Euxanthon angenommene Formel eine gewichtige Stütze, denn es ist unwahrscheinlich, dass die Hydrochinoncarbonsäure sich bei der Paarung mit Resorcin anders verhalten sollte, als die β -Resorcylsäure und die verschiedenen nach dieser Richtung untersuchten Salicylsäuren.

Mit der Auffassung des Euxanthon⁷s als (1, 7) - Dioxyxanthon¹s steht auch sein Verhalten beim Methyliren in Einklang. Wir haben es genau unter denselben Bedingungen methylirt, die wir beim Methyliren des Gentsins, des (1, 3) - und des (1, 8) - Isoeuxanthon¹s eingehalten haben und in sehr guter Ausbeute einen Euxanthonmonomethyläther erhalten. Der Euxanthonmonomethyläther, $C_{13}H_6O_2(OCH_3)(OH)$, krystallisirt aus Alkohol in gelben Tafeln, die bei 129⁰ schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}O_4$.

Procente: C 69.42, H 4.13.

Gef. » » 69.07, » 4.17.

Beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit Natronhydrat fiel das erwartete gelbe, in Alkali unlösliche Natronsalz aus. Dasselbe zeigte das gleiche Verhalten, wie es Herzig¹⁾ in ausführlicher

1) Monatshefte für Chemie 12, 163.

Weise bei dem Kaliumsalz des Euxanthonmonoäthyläthers beschreibt. Beim Waschen mit Wasser gab es an dasselbe alles Natron ab und es blieb auf dem Filter freier Euxanthonmonomethyläther zurück.

Wir versuchten noch die Hydrochinoncarbonsäure mit dem *m*-Xylorcin, welches nur ein Homologes des (1.7)-Dioxyxanthon liefern kann, zu paaren, um das (2.4)-Dimethyl-(1.7)-Dioxyxanthon mit dem Euxanthon zu vergleichen. Die Destillation lieferte ein Sublimat, welches mit Natriumamalgam die für das Euxanthon charakteristische Reaction gab, indessen war seine Menge zu gering, um bei der schweren Zugänglichkeit des *m*-Xylorcins die entstandene Verbindung näher zu untersuchen. Möglicherweise kann die Ausbeute verbessert werden, wenn man statt des Essigsäureanhydrids andere wasserentziehende Mittel anwendet. Das Orcin liefert nämlich bei der Destillation mit Hydrochinoncarbonsäure und Essigsäureanhydrid ebenfalls nur Spuren des 3-Methyl-Euxanthon, hingegen lassen sich reichliche Mengen desselben erhalten, wenn man das Gemisch beider Componenten mit Zinkchlorid erhitzt.

3-Methyl-Euxanthon (3-Methyl-(1.7)-Dioxyxanthon),



Moleculare Mengen von Orcin und Hydrochinoncarbonsäure wurden mit Zinkchlorid einige Stunden im Oelbade auf 115° erhitzt. Die nach dem Erkalten mit Wasser gewaschene Schmelze ging beim Behandeln mit verdünnten Alkalien in Lösung und auf Zusatz von Salzsäure entstand ein braunrother Niederschlag, der der Sublimation unterworfen, lange, intensiv gelbe Nadeln lieferte. Dieselben schmolzen bei 252° und verhielten sich gegen Natriumamalgam genau wie das Euxanthon. Dieses Methyleuxanthon ist in heissem Alkohol sehr leicht löslich, beim Erkalten der Lösung krystallisirt es in langen, glänzenden, gelben Nadeln.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$.

Procente: C 69.42, H 4.13.

Gef. » » 69.09, » 4.30.

Diacetyl-3-methyl-(1.7)-dioxyxanthon. Die nach der üblichen Methode dargestellte Acetylverbindung krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 163°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2(\text{OCOCH}_3)_2$.

Procente: C 66.26, H 4.29.

Gef. » » 66.65, » 4.38.

Bern. Universitätslaboratorium.