

376. E. König und St. v. Kostanecki: Ueber einige Derivate der Oxyxanthone und über das Maklurin.

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

Beim Vergleiche der Oxyxanthone mit einigen in den Pflanzen vorkommenden gelben Farbstoffen konnten bisher nur wenige Derivate berücksichtigt werden, da nur die Acetylverbindungen und die Alkyläther in beiden Fällen genauer studirt worden sind. Es erschien aber erwünscht, sämmtliche Derivate, die zur Charakteristik der gelben Pflanzenfarbstoffe dargestellt worden sind, auch bei den Oxyxanthonen zu untersuchen, um die hierbei gesammelten Erfahrungen, für die Erforschung der natürlichen Farbstoffe verwerthen zu können.

Wir haben deshalb die Einwirkung des Broms auf die Oxyxanthone einer näheren Untersuchung unterzogen, da bei den meisten gelben Pflanzenfarbstoffen die Bromsubstitutionsproducte krystallisirt erhalten und zuweilen für die Feststellung der Formeln benutzt worden sind.

Die Annahme, dass die Bromoxyxanthone sich mit derselben Leichtigkeit erhalten lassen würden, hat sich bestätigt. Zu den in Eisessig gelösten oder suspendirten Verbindungen haben wir Brom langsam zugesetzt und das Reactionsproduct, von dem ein Theil nach einigem Stehen auskrystallisirt, vollständig mit Wasser ausgefällt. Nach dem Auskochen des Niederschlags mit Alkohol, worin die Oxyxanthone leicht, die Bromoxyxanthone schwer löslich sind, wurden die letzteren durch Umkrystallisiren aus Eisessig rein erhalten. Alle vier isomeren Monoxyxanthone lieferten hierbei Dibromsubstitutionsproducte:

Das Dibrom-1-Oxyxanthon, $C_{13}H_5Br_2O_2(OH)$, krystallisirt in langen, gelben, glänzenden Nadeln, die bei 222° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_5Br_2O_3$.

Procente: C 42.22, H 1.62, Br 43.23.

Gef. » » 42.76, » 1.79, » 43.44.

Die Verbindung ist, wie das 1-Oxyxanthon, in Alkali unlöslich, indem sie ein, selbst in siedendem Wasser unlösliches, intensiv gelbes Natronsalz bildet.

Dibrom-2-Oxyxanthon. Schöne, äusserst schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 207° , deren intensiv gelbes Natronsalz in Wasser sehr leicht, in kalter Natronlauge schwer löslich ist.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_5Br_2O_3$.

Procente: C 42.22, H 1.62, Br 43.23.

Gef. » » 42.93, » 1.93, » 43.55.

Dibrom-3-Oxyxanthon. Beim langsamen Erkalten der Eisessiglösung krystallisirt das Dibrom-3-Oxyxanthon in langen, farblosen, bei 269 — 272° schmelzenden Nadeln. Von verdünnten Alkalien wird

es mit gelber Farbe aufgenommen. Die Lösung fluorescirt nicht. Auf Zusatz von mässig concentrirter Natronlauge fällt das Natronsalz als farblose Gallerte aus.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_6Br_2O_3$.

Procente: C 42.22, H 1.62, Br 43.23.

Gef. » » 42.35, » 1.73, » 43.83.

Dibrom-4-Oxyxanthon. Weisse, in Alkali mit gelber Farbe lösliche Nadeln vom Schmp. 274—276°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_6Br_2O_3$.

Procente: C 42.22, H 1.62, Br 43.23.

Gef. » » 42.85, » 2.02, » 43.45, 43.38.

Von den Dioxyxanthonen liefert das (1, 3)-Dioxyxanthon und das Euxanthon gleichfalls Dibromsubstitutionsproducte.

Das Dibrom-(1, 3)-Dioxyxanthon, $C_{13}H_4O_2Br_2(OH)_2$, bildet gelblich-weisse Nadeln, die bei 245° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_6Br_2O_4$.

Procente: C 40.46, H 1.56, Br 41.40.

Gef. » » 40.85, » 1.91, » 41.38.

Das Dibromeuxanthon krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmp. 280°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_6Br_2O_4$.

Procente: C 40.46, H 1.56, Br 41.40.

Gef. » » 41.12, » 1.91, » 41.00.

Dibrom-Euxanthonmonomethyläther, $C_{18}H_4Br_2O_2(O\overset{7}{C}H_3)(\overset{1}{O}H)$.

Lässt man auf den in der vorigen Mittheilung beschriebenen Euxanthonmonomethyläther Brom unter denselben Bedingungen wie auf das Euxanthon einwirken, so resultirt ein in gelben Nadeln krystallisirender Dibrom-Euxanthonmethyläther, der bei 196° schmilzt und mit Natronhydrat ein unlösliches, intensiv gelb gefärbtes Salz liefert.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_8Br_2O_4$.

Procente: C 42.05, H 2.00, Br 40.00.

Gef. » » 42.33, » 2.27, » 39.50.

Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man das Dibrom-Euxanthon mit Jodmethyl und Kalihydrat in methylalkoholischer Lösung einige Stunden auf 100—110° erhitzt.

Wenn auch aus dem Mitgetheilten mit Deutlichkeit hervorgeht, dass die Oxyxanthone die Tendenz besitzen, Dibromsubstitutionsproducte zu bilden, so haben wir doch in dem (1, 6)-Dioxyxanthon (Isoeuxanthon von Bistrzycki und v. Kostanecki) eine Verbindung kennen gelernt, die unter analogen Bedingungen ein in Alkohol lösliches Tetrabromsubstitutionsproduct liefert. Die aus Eisessig um-

krystallisirten, schwach gelb gefärbten, um 280° schmelzenden Nadelchen, ergaben bei der Kohlenwasserstoffbestimmung Zahlen, die auf ein Tetrabromsubstitutionsproduct hinweisen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_4Br_4O_4$.

Procente: C 28.73, H 0.73.

Gef. » » 29.12, » 1.06.

Leider reichte das Material nicht aus, um diese Verbindung ausführlicher zu untersuchen.

Im Laufe der Untersuchung der Monoxyxanthone wurden noch ihre Benzoylverbindungen dargestellt. Dieselben können nach der bequemen Methode von Schotten ¹⁾ leicht erhalten werden. Bei dem 1-Oxyxanthon, welches in Alkali unlöslich ist, wird zunächst sein Natronsalz durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Natronhydrat dargestellt, dasselbe nach dem Auswaschen in Natronlauge suspendirt und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Die gelbe Farbe des Salzes verschwindet hierbei allmählich, und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Benzoyl-1-Oxyxanthon, $C_{13}H_7O_2(OCOC_6H_5)$, vollständig rein.

Name	Krystallform	Schmp.	Gef.	Ber. für $C_{13}H_7O_2(OCOC_6H_5)$
Benzoyl-1-Oxyxanthon	kurze, breite, weisse Nadeln	206.5 ^o	C 75.62, H 3.91	} C 75.95 pCt. H 3.80 »
Benzoyl-2-Oxyxanthon	weisse Nadeln	151 ^o	C 75.66, H 3.85	
Benzoyl-3-Oxyxanthon	weisse Nadelchen	147 ^o	C 75.00, H 3.90	
Benzoyl-4-Oxyxanthon	weisse Nadeln	172 ^o	C 75.66, H 4.29	

Dieselbe Benzoylirungsmethode haben wir auch bei dem Maklurin mit gutem Resultate angewendet, welches nach seiner glatten Spaltung (in Phloroglucin und Protocatechusäure) zu den mit den Oxyxanthonen nahe verwandten Oxyketonen gehören kann ²⁾. Für die Vermuthung, dass das Maklurin nichts anderes als das Oxyketon aus Phloroglucin und Protocatechusäure ist, spricht die Zusammensetzung der Benzoylverbindung, welche der Analyse nach fünf Benzoylreste enthält.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_5O(OCOC_6H_5)_5$.

Procente: C 73.65, H 3.33.

Gef. » » 73.72, » 3.33.

Das Pentabenzoyl-Maklurin, $C_{13}H_5O(OCOC_6H_5)_5$, schied sich beim Schütteln der alkalischen Maklurininlösung mit Benzoylchlorid als weissliche, klebrige Masse ab, die selbst bei längerem Liegen auf Porzellan nicht erstarrte. Offenbar muss eine geringe Menge einer Verunreinigung die Krystallisation dieser sonst sehr krystallisations-

¹⁾ Diese Berichte 17, 2545.

²⁾ Vergl. auch die folgende Mittheilung.

fähigen Verbindung verhindern. Durch Schütteln mit etwas Aether lässt sich die störende Beimengung entfernen, das Benzoylmaklurin, welches in Aether sehr schwer löslich ist, hinterbleibt als sandiges Pulver, das aus ziemlich viel kochendem Alkohol umkrystallisirt, derbe, glitzernde Kryställchen liefert. Der Schmelzpunkt des Pentabenzoyl-Maklurins liegt bei 155—156°.

Bern, Universitätslaboratorium.

377. A. Komarowsky und St. v. Kostanecki: Ueber das Benzoresorcin.

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

Wie der Eine von uns vor Kurzem hervorgehoben hat ¹⁾, kommt den Oxyketonoxyden ein bedeutendes Interesse zu, indem mehrere von den in den Pflanzen vorkommenden gelben Farbstoffen höchst wahrscheinlich zu dieser Körperklasse gehören. Als besonders wichtig erscheinen diejenigen Oxyketonoxyde, die einen Resorcin- oder Phloroglucinkern enthalten, da diese beiden Phenole am häufigsten bei der Spaltung von Pflanzenstoffen erhalten worden sind. Um über die synthetische Gewinnung dieser Verbindungen einige Erfahrungen zu sammeln, erschien es uns zunächst wünschenswerth, die Bedingungen für die Darstellung der einfachen Resorcylyketone festzustellen.

Von den sich vom Resorcin ableitenden Ketonen ist nur das Resacetophenon leicht darstellbar. Das Benzoresorcin ist allerdings von Doebner ²⁾ erhalten worden, aber das von diesem Forscher gewählte Verfahren erscheint jetzt zu complicirt und kann in der That vereinfacht werden.

Benzoresorcin, $C_6H_3 \begin{matrix} \text{CO} C_6H_5 \\ \text{(OH)}_2 \end{matrix}$, (2.4-Dioxybenzophenon).

Nach dem Patente der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ³⁾ entsteht das Benzopyrogallol, $C_6H_2 \begin{matrix} \text{CO} C_6H_5 \\ \text{(OH)}_3 \end{matrix}$, wenn man auf eine heisse, wässrige Lösung von Pyrogallol Benzotrichlorid einwirken lässt. Da diese Bildungsweise beim Pyrogallol so leicht verläuft, dass sie zur technischen Darstellung des Benzopyrogallols benutzt wird, so haben wir zunächst das Resorcin der analogen Reaction unterworfen. Die Erwartung, dass hierbei das Benzoresorcin entstehen werde, gründete sich auf folgende Ueberlegung: Pyrogallol und Resorcin verhalten

¹⁾ Diese Berichte 24, 2901.

²⁾ D. R.-P. 54661 (1890).

³⁾ Ann. d. Chem. 210, 256.