

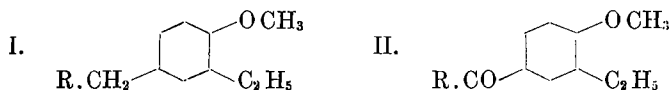
**230. J. Heller und St. v. Kostanecki: Über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Xanthen.**

(Eingeg. am 2. April 1908; mitgeteilt i. d. Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Vor kurzem haben Kostanecki, Lampe und Marschalk<sup>1)</sup> gezeigt, daß aromatische Säurechloride bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sehr leicht auf zwei cyclische Phenoläther, das Cumarin und das Chroman, reagieren. Da nun bei Anwendung von Phenoläthern die Säurereste stets in die *p*-Stellung zu der Alkyloxygruppe eintreten, so wurde angenommen, daß auch die erhaltenen Cumarin- und Chromanketone als *p*-Acylcumarane resp. *p*-Acylchromane anzusehen wären.

Wenn auch diese Annahme kaum bestritten werden dürfte, erschien es wegen des Zusammenhangs der Cumaranketone mit der Catechingruppe uns doch erwünscht, einen Beweis dafür zu erbringen.

Nachdem uns, wie bereits erwähnt, die Synthese des *p*-Benzoylcumarins aus *p*-Oxybenzophenon nicht gelungen war, versuchten wir auf folgendem, ziemlich umständlichen Wege, die Richtigkeit der aufgestellten Formeln zu prüfen. Wir wollten zunächst zeigen, daß aromatische Säurereste in dieselbe Stellung in das Cumarin eintreten wie in das *o*-Äthylanisol. Zu diesem Zwecke sollte im Hinblick auf die Mitteilung von Kostanecki und Lampe über die Aufspaltung des sauerstoffhaltigen Ringes im Catechin<sup>1)</sup> die analoge Reaktion bei Leuko-*p*-benzoylcumarin und Leuko-*p*-veratrolylcumarin durchgeführt werden, wobei Diphenylmethanderivate von der Formel I zu erwarten waren. Andererseits sollten dieselben Verbindungen aus den entsprechenden *o*-Äthylanisolketonen (II) dargestellt werden.



Die Versuche haben aber gezeigt, daß die Aufspaltung des sauerstoffhaltigen Ringes in den erwähnten Leukocumaranketonen bei weitem nicht so leicht vor sich geht, wie beim Catechintetramethyläther, weswegen der von uns eingeschlagene Weg verlassen werden mußte.

Da wir jedoch unsere Annahme nicht ungestützt lassen wollten, so suchten wir sie wenigstens durch einen Analogieschluß zu sichern, und studierten die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Xanthen, weil man voraussehen konnte, daß sich hier die Stellung des aroma-

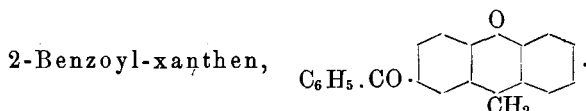
<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 3660 [1907].

tischen Säurerestes leichter als im Chroman oder Cumaran ermitteln lassen würde.

Es ist in der Tat gelungen, einwandfrei zu beweisen, daß der Benzoylrest in *p*-Stellung zu dem Brückensauerstoffatom des Xanthens eintritt, wodurch die angenommene Konstitution der Chroman- und Cumaranketone jedenfalls auf festeren Boden gestellt ist.

Darstellung des Xanthens. Man stellt einen Rundkolben mit 20 g metallischem Natrium auf ein kochendes Wasserbad, verbindet ihn mit einem Rückflußkühler und einem Scheidetrichter und läßt durch den letzteren eine siedende alkoholische Lösung von 5 g Xanthon auf das Natrium fließen. Die Reaktion setzt energisch ein und ist nach etwa einstündigem Erhitzen, wenn von Zeit zu Zeit der notwendige Alkohol zugesetzt wird, beendet. Beim Durchleiten von Wasserdampf entweicht zuerst Alkohol, alsdann geht das Xanthen ziemlich rasch über. Um jedoch sicher zu sein, daß dem so gewonnenen Xanthen nicht noch Spuren des unveränderten Xanthons beigemischt sind, wiederholt man die beschriebene Operation noch einmal und erhält schließlich schneeweiße Blättchen, welche bei 100.5° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz lösen.

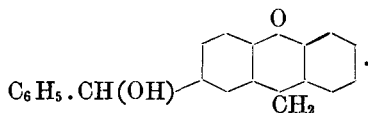
$C_{13}H_{10}O$ . Ber. C 85.71, H 5.49.  
Gef. » 85.74, » 5.67.



Ein Gemisch von 3 g Xanthen und 2.5 g Benzoylchlorid wird mit etwas Schwefelkohlenstoff überschichtet und allmählich mit 3 g Aluminiumchlorid versetzt. Nach einigem Schütteln überläßt man die dicke, gelblich-rot gefärbte Reaktionsmasse 48 Stunden lang sich selbst und zerlegt dann die entstandene Aluminiumverbindung durch Eintragen von Eisstücken. Man vertreibt nun durch Einleiten von Wasserdampf das unangegriffene Xanthen, filtriert den zurückgebliebenen Rückstand ab und zieht ihn behufs Beseitigung der beigemischten Benzoesäure mit warmer, verdünnter Natronlauge aus. Zur Reinigung wird er in heißem Pyridin gelöst und die stark eingeeengte Lösung mit heißem Alkohol versetzt. Beim Erkalten kristallisiert das 2-Benzoyl-xanthen in weißen Blättchen aus, welche bei 148° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit oranger Farbe lösen.

$C_{20}H_{14}O_2$ . Ber. C 83.91, H 4.89.  
Gef. » 84.09, » 5.24.

Leuko-2-Benzoyl-xanthen,

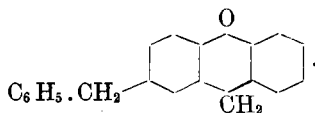


Diese Verbindung entsteht glatt bei mehrstündigem Erhitzen einer alkoholischen Lösung von 5 g 2-Benzoyl-xanthen mit 15 g Kalihydrat und der notwendigen Menge Zinkstaub. Die filtrierte Lösung wird alsdann auf dem Wasserbade fast vollständig eingedampft und mit ziemlich viel Wasser versetzt. Das als Öl abgeschiedene Leuko-2-Benzoyl-xanthen erstarrt bald zu einer festen Masse, welche sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren läßt. Man erhält so ziemlich dicke, zusammengewachsene Prismen vom Schmp. 136—137°. Beim Eintragen der Kryställchen in konzentrierte Schwefelsäure färbt sich diese vorübergehend violett, dann rot, und nach einigem Stehen erscheint sie gelblich-rot und besitzt eine intensive, grüne Fluorescenz.

$C_{20}H_{16}O_2$ . Ber. C 83.33, H 5.55.

Gef. » 83.01, » 5.89.

2-Benzyl-xanthen,



Sowohl das 2-Benzoyl-xanthen als auch seine Leukoverbindung liefern bei der Reduktion mit metallischem Natrium und Alkohol in der bei der Darstellung des Xanthen beschriebenen Weise das 2-Benzyl-xanthen, welches aus Alkohol in weißen Spießeln vom Schmp. 93—94° krystallisiert. Sie sind in konzentrierter Schwefelsäure schwer löslich. Die erhaltene Lösung erscheint schwach gelb gefärbt und zeigt nach einigem Stehen eine schwache, grünliche Fluorescenz.

$C_{20}H_{16}O$ . Ber. C 88.23, H 5.88.

Gef. » 87.99, » 5.98.

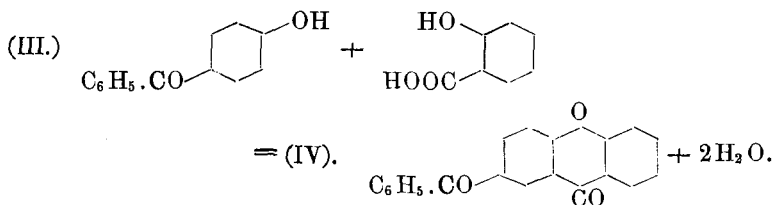
#### 2-Benzoyl-xanthon (Formel IV).

Ebenso wie Xanthen durch Erwärmen mit gewöhnlicher Salpetersäure in Xanthon umgewandelt wird <sup>1)</sup> läßt sich auch 2-Benzoyl-xanthen durch Kochen mit dieser Säure in 2-Benzoyl-xanthon überführen. Dasselbe krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, farblosen, flachen Täfelchen, welche bei 146—147° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe ohne Fluorescenz aufgenommen werden.

<sup>1)</sup> Salzmänn und Wichelhaus, diese Berichte **10**, 1400 [1877].

$C_{20}H_{12}O_3$ . Ber. C 80.00, H 4.00.  
Gef. » 79.90, » 4.32.

Beweisend für die Stellung der Benzoylgruppe in dieser Verbindung ist der Umstand, daß das 2-Benzoyl-xanthon auch durch Kondensation von *p*-Oxy-benzophenon (III) mit Salicylsäure entsteht:



Destilliert man nämlich eine Lösung von molekularen Mengen *p*-Oxybenzophenon und Salicylsäure in Essigsäureanhydrid langsam aus einer Retorte, so sammelt sich in der Vorlage ein dickflüssiges Öl, welches nach wiederholtem Ausziehen mit warmer, verdünnter Natronlauge zu einer gelben Masse in der Kälte erstarrt. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man zunächst gelblich gefärbte Drusen, erst, wenn das 2-Benzoyl-xanthon nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol ganz rein ist, bildet es so wie das auf dem früheren Wege dargestellte Präparat farblose Täfelchen vom Schmp. 146—147°. Das Gemisch beider Präparate schmolz gleichfalls bei 146—147°.

$C_{20}H_{12}O_3$ . Ber. C 80.00, H 4.00.  
Gef. » 79.87, » 4.24.

Bern, Universitätslaboratorium.

### 231. St. v. Kostanecki und V. Lampe: Über eine Eliminierung der Methoxygruppe.

(Eingeg. am 2. April 1908; mitgeteilt i. d. Sitzung v. Hrn. J. Meisenheimer.)

Bei der Reduktion des von uns vor kurzem beschriebenen Leuko-Trimethylgalloylcumarans<sup>1)</sup> (I) hofften wir, zu einem ganz analogen Produkte zu gelangen, wie wir<sup>2)</sup> bei der Reduktion des Catechintetramethylesters mit metallischem Natrium und Alkohol erhalten haben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 3661 [1907].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 720 [1907].