

Zur Kenntniss des Euxanthons

von

Dr. J. Herzig.

Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1891.)

Seit längerer Zeit mit dem Studium der Quercetingruppe¹ beschäftigt, glaubte ich aus den Angaben, die sich in der Literatur vorfinden, einen gewissen Parallelismus der Eigenschaften der Quercetinderivate mit den Reactionen der Körper der Euxanthongruppe herauslesen zu können. Da nun die Constitution des Euxanthons durch die Arbeiten von Baeyer² und ganz besonders durch die schönen Untersuchungen von Graebe³ und seinen Mitarbeitern so ziemlich aufgeklärt ist, so war es sehr wünschenswerth, die Beziehungen dieser beiden Körperklassen zu einander genauer zu untersuchen. Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich das Studium des Euxanthons unternommen und will ich die in dieser Richtung gemachten Beobachtungen hier mittheilen.

Von den in der Literatur erwähnten parallelen Eigenschaften ist ganz besonders der Umschlag der Farbe von gelb in weiss beim Acetyliren auffallend. Man könnte versucht sein, diese Eigenschaft als eine rein äusserliche zu betrachten, zumal man ja weiss, dass acetylrte Farbstoffe weniger gefärbt sind als die Farbstoffe selbst. Allein es handelt sich hier nicht um mehr oder weniger, sondern um einen vollständigen Umschlag in der Farbe. Wenn man die beiden Präparate vergleicht, kommt man zu der Überzeugung, dass die färbende Gruppe im Acetylproduct zu

¹ Monatshefte für Chemie, V, 72; VI, 863; IX, 537; IX, 548; X, 561.

² Ann. Chem. Pharm., CLV, 259.

³ Berl. Ber., XVI, 864; XV, 1677; Ann. Chem. Pharm., CCLIV, 265.

existiren aufgehört hat. Überdies werde ich späterhin nachweisen, dass sich die beiden im Euxanthon angenommenen Hydroxyle in Bezug auf Farbe verschieden verhalten und dass man daher hier umsoweniger nur von einer Abschwächung der färbenden Eigenschaften durch das Acetyliren sprechen kann.

Was nun das Acetyleuxanthon betrifft, so kann ich die Angaben der früheren Forscher¹ bestätigen. Aus Eisessig erhielt ich dasselbe in rein weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 183—185° (uncor.). Die Analyse ergab die theoretisch verlangten Zahlen.

0·3089 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7423 g Kohlensäure und 0·1068 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_{13}H_6O_2(O \cdot C_2H_3O)_2$
C	65·53	65·38
H	3·83	3·84

Die von Liebermann² für das Quercetin angegebene Verseifungsmethode mittelst Schwefelsäure lässt sich auch hier anwenden und habe ich die von der Theorie geforderten Zahlen erhalten.

- I. 2·7332 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 1·9995 g wiedergewonnenes bei 120° getrocknetes Euxanthon.
 II. 2·8968 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 2·1101 g wiedergewonnenes bei 120° getrocknetes Euxanthon.

In 100 Theilen:

	Gefunden		$C_{13}H_6O_2(O \cdot C_2H_3O)_2$
	I.	II.	
$C_{13}H_8O_4$	73·15	72·84	73·07

Die bei der Verseifung wiedergewonnene Substanz war, wie die folgende Analyse zeigt, unverändertes Euxanthon.

0·2700 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·6765 g Kohlensäure und 0·0887 g Wasser.

¹ Wichelhaus und Salzmann, Berl. Ber., X, 1398. Graebe, Ann. Chem. Pharm., CCLIV, S. 265.

² Berl. Ber., XVII, 1680.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_{13}H_8O_4$
C	68·14	68·4
H	3·65	3·5

Wie man sieht, verhalten sich beide Körper, Quercetin und Euxanthon, ganz analog. Beide liefern, obwohl gelb, ganz weisse Acetylproducte und sind in Schwefelsäure selbst bei der Wasserbadtemperatur ohne jede Zersetzung löslich. Es war nun von grossem Interesse, die Alkyllirung des Euxanthon's mit Rücksicht auf meine Erfahrungen beim Quercetin genauer zu studiren. Wenn ich die von Graebe und Ebrard¹ angegebenen Verhältnisse einhielt, und selbst wenn ich die doppelte oder dreifache Menge des theoretisch verlangten Kaliumhydroxyds und Jodäthyls angewendet habe, konnte ich immer nur ein

Monoäthyleuxanthon

erhalten. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, in Form langer gelber Nadeln aus, welche den constanten Schmelzpunkt 144—145° besitzen. Die Analyse des bei 100° getrockneten Productes ergab folgendes Resultat:

0·2396 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6110 g Kohlensäure und 0·1008 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_{13}H_7O_3(OC_2H_5)$
C	70·33	70·33
H	4·67	4·69

Das Monoäthyleuxanthon verhält sich in gewisser Beziehung genau so wie die alkyllirten Quercetine. Obwohl es gemäss seiner Constitution ein Hydroxyl enthalten müsste, ist dasselbe in Kali absolut unlöslich, so zwar, dass man dasselbe aus einer stark alkalischen Flüssigkeit mit Äther ausschütteln kann. Mit einer alkoholischen Kalilösung behandelt, liefert es allerdings eine unlösliche Kaliumverbindung, aber dieselbe ist labil und zersetzt

¹ L. c.

sich schon beim Verdünnen mit Wasser. Versucht man die Kaliumverbindung durch Filtration zu isoliren, so behält man nach dem Wegschaffen des überschüssigen Kalis durch Waschen mit Wasser auf dem Filter das reine Monoäthyleuxanthon. Schüttelt man die Kaliumverbindung mit etwas Wasser und Äther, so geht in den Äther die Gesamtmenge des Monoäthyleuxanthons hinein. Genau dieselbe Beobachtung habe ich seinerzeit beim Äthylquercetin beschrieben; ¹ ja, ich habe sogar diese Eigenschaft als Mittel zur Reindarstellung desselben benützt.

Die Analogie im chemischen Verhalten zeigt sich auch noch beim Acetyliren. Das Monoäthyleuxanthon liefert, obwohl in Kali unlöslich, doch sehr leicht ein Acetylderivat, wobei der Umschlag der Farbe von gelb in weiss statthat.

Monoacetylmonoäthyleuxanthon.

Dasselbe wurde auf gewöhnliche Weise mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt. Das Acetylproduct ist in absolutem Alkohol ziemlich schwer löslich und wurde daraus umkrystallisirt. Es fällt aus dieser Lösung in Form langer, weisser, glänzender Nadeln aus, welche den constanten Schmelzpunkt 180—182° besitzen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Daten:

0·2492 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·6238 g Kohlensäure und 0·1064 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_{13}H_6O_2(OC_2H_5)(O \cdot C_2H_3O)$
C	68·27	68·45
H	4·74	4·69

Die Verseifung nach Liebermann mittelst Schwefelsäure ergab folgendes Resultat:

- I. 1·2186 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 1·0468 g bei 100° getrockneten Äthyleuxanthons.
- II. 1·8491 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 1·5906 g bei 100° getrockneten Äthyleuxanthons.

¹ Monatshefte für Chemie, V, 72.

In 100 Theilen:

	Gefunden		$C_{13}H_6O_2(OC_2H_5)(OC_2H_3O)$
	I.	II.	
$C_{13}H_6O_2(OC_2H_5)(OH) \dots$	85·99	86·02	85·90

Die Äthoxylbestimmung nach Zeisel ergab folgendes Resultat:

0·3177 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·2484 g Jodsilber.

In 100° Theilen:

	Gefunden	$C_{13}H_6O_2(OC_2H_5)(OC_2H_3O)$
$C_2H_5O \dots \dots$	14·97	15·10

Löst man das Monoäthyleuxanthon in absolutem Alkohol und behandelt dasselbe wiederholt mit dem gleichen Gewicht Kali und der entsprechenden Menge Jodäthyl, so erhält man das bereits von Graebe und Ebrard¹ beschriebene

Diäthyleuxanthon.

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in langen, weissen, glänzenden Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 124 bis 126° besitzen. Die Analyse dieser Substanz ergab folgendes Resultat:

- I. 0·3104 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·8183 g Kohlensäure und 0·1609 g Wasser.
- II. 0·2736 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7214 g Kohlensäure und 0·1440 g Wasser.
- III. 0·1975 g bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0·3261 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			$C_{13}H_6O_2(OC_2H_5)_2$
	I.	II.	III.	
C	71·86	71·91	—	71·83
H	5·75	5·84	—	5·63
$C_2H_5O \dots$	—	—	31·59	31·69

Sehr interessant und merkwürdig gestaltet sich die Einwirkung von alkoholischem Kali und concentrirter Schwefelsäure

¹ L. c.

auf das Diäthyleuxanthon. Durch diese beiden Reactionen erhält man nämlich aus dem Diäthyleuxanthon die beiden isomeren Monoäthyleuxanthone, von welchen eines oben beschrieben wurde. Diese beiden isomeren Verbindungen besitzen aber gerade in den bereits öfters hervorgehobenen Punkten — Farbe und Löslichkeit in Kali — so verschiedene Eigenschaften, dass man zur Annahme gezwungen wird, dass die beiden Hydroxyle im Euxanthon in Bezug auf ihre Natur und Function ganz verschieden sind. Das Hydroxyl in dem uns bereits bekannten Monoäthyleuxanthon verhält sich gegen Kali nicht wie eine phenolische, sondern wie eine alkoholische Hydroxylgruppe und ist ausserdem entschieden ein Bestandtheil der färbenden Atomgruppe im Euxanthon. Genau das Gegentheil ist bei dem isomeren Monoäthyleuxanthon der Fall. Dasselbe ist eine absolut weisse Substanz und löst sich schon in wässriger verdünnter Kalilauge spielend leicht auf. Bevor ich aber weiter auf diese Verhältnisse eingehe, will ich die Darstellung dieser Körper aus Diäthyleuxanthon beschreiben.

Einwirkung von alkoholischem Kali.

Reines Diäthyleuxanthon vom Schmelzpunkt 124° wurde im zugeschmolzenen Rohre mit alkoholischem Kali vier Stunden auf $130\text{--}150^{\circ}$ erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die nach dem Abdestilliren des Äthers zurückbleibende krystallinische Masse ist gelb und schmilzt bei $144\text{--}145^{\circ}$. Dieselbe wurde mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetylirt und die acetylirte Verbindung zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen weissen Nadeln schmolzen bei $180\text{--}182^{\circ}$, und die Verseifung nach Liebermann mittelst Schwefelsäure lieferte folgendes Resultat:

1·4260 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 1·2208 g bei 100° getrockneter wiedergewonnener Substanz.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_{13}H_6O_2(OC_2H_5)(OC_2H_3O)$
$C_{13}H_7O_3(OC_2H_5)\dots$	85·61	85·90

Die wiedergewonnene Substanz schmolz bei 144° , so dass also zweifellos eine Rückbildung von Monoäthyleuxanthon aus Diäthyleuxanthon stattgefunden hat.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure.

Diäthyleuxanthon wurde mit der 20fachen Menge concentrirter Schwefelsäure drei Stunden im Wasserbade erhitzt. Mit Wasser verdünnt scheidet sich eine weisse krystallinische Masse aus, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, in weissen Nadeln krystallisirt, die den constanten Schmelzpunkt $223-225^\circ$ besitzen. Dieselben sind, wie bereits erwähnt, schon in verdünnter Kalilauge löslich. Die Analyse dieser Substanz ergab folgendes Resultat:

- I. 0.2508 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.6438 g Kohlensäure und 0.1087 g Wasser.
 II. 0.2693 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0.2480 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

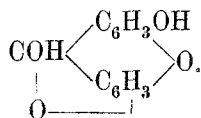
	Gefunden		$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$
	I.	II.	
C	70.00	—	70.30
H	4.81	—	4.69
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	—	17.63	17.58

Wie aus der Analyse ersichtlich, liegt die Bildung eines isomeren Monoäthyleuxanthons vor, dessen genauere Untersuchung ich mir für die nächste Zeit noch vorbehalte.

Die Erklärung des Umstandes, dass Graebe und Ebrard so leicht das Diäthylderivat erhielten und gar kein Monoäthyleuxanthon beobachten konnten, bietet einige Schwierigkeiten, ist aber für die Sache selbst ganz irrelevant. Mir hat die Darstellung des Diäthyleuxanthons immer grosse Schwierigkeiten bereitet, und jedenfalls ist es nach meinen Erfahrungen nahezu unmöglich, ohne öfteres Wiederholen der Alkylierung vom Euxanthon zum Diäthylderivat zu gelangen. Ich halte es für das Wahrscheinlichste, dass die genannten Forscher durch das Umkrystallisiren aus Chloroform das Monoäthylproduct in die Mutterlaugen bekommen haben, während ich beim Umkrystallisiren aus Alkohol

vielleicht umgekehrt die geringe Menge des gebildeten Diäthyl-euxanthons entfernt habe.

Was nun die Erklärung des verschiedenen Verhaltens der beiden Hydroxylgruppen im Euxanthon betrifft, so hat man da zwei Eventualitäten zu berücksichtigen. Das Naheliegendste ist, die Verschiedenartigkeit in den Reactionen auf die verschiedene Stellung der beiden Hydroxylgruppen zurückzuführen. Weiterhin könnte man mit Rücksicht auf die mehr alkoholische Natur des einen Hydroxyls versucht sein, für das Euxanthon eine in diesem Sinne modificirte Formel aufzustellen. Es hat nun allerdings keine Schwierigkeit, eine Euxanthonformel mit einem phenolischen und einem alkoholischen Hydroxyl zu construiren. Eine derartige Constitutionsformel wäre beispielsweise



Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Form des Euxanthons eine sehr labile wäre, und dass sie sich sehr leicht in die stabilere

Form $\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{OH} \end{array} \right\rangle \text{O}$ umsetzen würde. Allein man weiss

andererseits, dass derlei labile Formen durch die Alkylierung stabilisirt werden. Es ist also ganz gut möglich, dass das Euxanthon selbst nur in einer, nämlich der stabileren Form existirt, während es in seinen alkylirten Derivaten in beiden Modificationen vorkommen kann.

Welche dieser beiden Erklärungen die richtige ist, möchte ich jetzt noch nicht entscheiden, da die in der Literatur vorhandenen Fälle analogen Verhaltens noch nicht genügend studirt sind. Derartige Analogien finden sich beispielsweise in der Phtalein-Gruppe. Das Fluoresceïn enthält zwei Hydroxyle, und doch lässt sich aus Fluoresceïnkalium kein Dialkyläther darstellen. v. Baeyer¹ erwähnt ausdrücklich, dass er auf diesem Wege keinen Diäthylderivat des Fluoresceïns darstellen konnte, und dass das Monoäthylfluoresceïn in verdünnter Natronlauge

¹ Ann. Chem. Pharm., Bd. 183, S. 16.

unlöslich ist. Den Diäthyläther erhielt er aus Bromäthyl und Fluoresceinsilber, wobei die Ausbeute so gering war, dass die Analyse mit 0·05 g gemacht werden musste.

Auch an einem Seitenstück zu den isomeren Monoäthyl-euxanthonen fehlt es in dieser Körperklasse nicht. Es sind dies die beiden von v. Baeyer¹ dargestellten isomeren Monoäthyl-eosine, die sich von einander genau so unterscheiden, wie meine beiden isomeren Äther des Euxanthon. Der eine Äther wird als rother, der andere als farbloser Monoäthyläther bezeichnet. Die Existenz zweier isomerer Monoäthyläther gilt v. Baeyer als Beweis, dass die beiden Hydroxylgruppen nicht dieselbe Stellung haben; ob diese Verschiedenheit auf dem unsymmetrischen Eintritt der vier Bromatome oder auf einer unsymmetrischen Structur des Fluoresceins selbst beruht, lässt er dahingestellt bleiben. Nach dem oben über das Fluorescein Gesagten würde ich wohl der zweiten Ansicht den Vorzug geben.

Nun will ich keineswegs behaupten, dass in diesen Fällen die gleiche Ursache obwaltet wie beim Euxanthon, aber ich halte es auch nicht für absolut ausgeschlossen, und es ist die Aufgabe künftiger Forschung, zu eruiren, ob die verschiedene Function der Hydroxyle von ihrer verschiedenen relativen Stellung bedingt ist oder ob andere Gründe vorliegen.

Erwähnt muss noch werden, dass merkwürdigerweise auch mit Bezug auf den Farbenschlag das Fluorescein und Eosin vollkommene Analoga des Euxanthon sind. Diese mir durch eigene Erfahrung bekannte Reaction liess es mich eben vermuthen, dass diese Körper sich auch in anderer Richtung ähnlich verhalten werden. Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, dass derartige abnorme Erscheinungen überall dort anzutreffen sein werden, wo ein vollkommener Farbenwechsel beim vollständigen Acetyliren statthat, wie dies z. B. auch beim Gallein und Galloflavin der Fall ist.

Nach dieser theoretischen Betrachtung kehre ich zur Erörterung der Beziehungen des Euxanthon zum Quercetin und seinen Derivaten zurück. Graebe hat nachgewiesen, dass Euxanthon in der Kalischmelze Hydrochinon und Resorein

¹ L. c.

liefert. Dabei müsste natürlich bei der Spaltung des Euxanthon

$$\text{CO} \left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{OH} \end{array} \right\rangle \text{O}$$

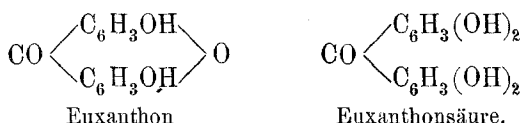
die Carbonylgruppe für sich abgespalten werden, was ja in der Kalischmelze häufig geschieht. Nun kann man sich ja den Vorgang so erklären, dass vorerst entweder Resorecylsäure und Hydrochinon oder Hydrochinoncarbonsäure und Resorcin entstehen, und dass diese Carbonsäuren erst später in der Schmelze das Carboxyl abspalten. Diese Auffassung scheint sogar sehr plausibel und wahrscheinlich, und so hätten wir denn wieder eine Beziehung des Quercetins zum Euxanthon. Dabei will ich von der Kalischmelze des Quercetins ganz absehen, da ja Protocatechusäure und Phloroglucin die am häufigsten vorkommenden Reactionsproducte bei der Kalischmelze der Pflanzenstoffe sind. Allein ich habe aus Quercetin bei so gelinden Reactionen Protocatechusäure und Phloroglucin, respective deren Derivate erhalten, dass ich wohl ganz mit Recht diese beiden Reste als im Quercetin präformirt ansehen kann. In beiden Fällen sind also die beiden Constituenten einerseits eine Oxysäure, anderseits ein Phenol, ein Umstand, der wohl auf eine analoge Constitution beider Körper schliessen liesse.

Ich habe erwartet, das Euxanthon und dessen Alkylderivate in derselben Weise spalten zu können, wie das Quercetin. In dieser meiner Erwartung habe ich mich aber leider getäuscht gesehen, da das Euxanthon sich als sehr widerstandsfähig erwies. Es zersetzt sich in alkalischer Lösung weder in der Kälte noch in der Wärme. Selbst im Rohre mit der zehnfachen Menge Kaliumhydroxyds auf 150° erhitzt, bleibt es intact. Das Gleiche ist auch beim Äthyleuxanthon der Fall.

Es ist klar, dass man Körpern, die sich so verschieden verhalten, keine analoge Constitution zuschreiben kann. Anderseits möchte ich auch die bisher angeführten gleichen Reactionen keineswegs unterschätzt wissen. Geht man etwas tiefer auf die Sache ein, so sieht man, dass diese Differenz nicht so gross ist als sie im ersten Augenblick erscheint. Das gesammte Verhalten des Euxanthon lässt es, wie bereits oben erörtert, sicher erwarten, dass es sich bei niederer Temperatur mit Kali in eine Oxycarbonsäure und in ein Phenol zersetzen müsste. Wenn nun dies auch thatsächlich wegen der geringen Zersetzlichkeit nicht der Fall ist,

so ist es aber doch immerhin noch möglich, dass das Euxanthon nur einer sehr geringen Umformung bedarf, um die leichte Zersetzlichkeit zu erlangen. Mit anderen Worten, wenn es gelänge, ein Derivat des Euxanthon's darzustellen oder in der Literatur ausfindig zu machen, welches sich mit Kali gerade so leicht zersetzen liesse, wie das Quercetin, so würde man in dieser Substanz sehr wahrscheinlich ein vollkommenes Analogon des Quercetins besitzen.

Eine Verbindung, die unsere Postulate erfüllt, ist glücklicherweise bereits bekannt. Es ist die Euxanthon'ssäure, welche v. Baeyer¹ aus dem Euxanthon dargestellt hat, und deren Verhältniss zum Euxanthon sich durch folgende Constitutionsformeln ausdrücken lässt:



Von der Euxanthon'ssäure bemerkt v. Baeyer, dass sie dem Euxanthon sehr ähnlich ist, und es steht demgemäss zu erwarten, dass sie sich in allen angeführten Reactionen ähnlich verhalten wird. Andererseits gibt v. Baeyer selbst an, dass sich die Euxanthon'ssäure in kalischer Lösung an der Luft zersetzt, so dass hier auch diese Differenz in Wegfall käme.

Leider konnte ich mir bisher keine erhebliche Menge dieser Substanz verschaffen, da die Kalischmelze hier ziemlich schwierig ausführbar scheint. Sobald dies geschehen sein wird, gedenke ich die Zersetzung mit Kaliumhydroxyd bei relativ niedriger Temperatur bei der Euxanthon'ssäure selbst und wenn möglich auch bei deren Alkylproducten genauer zu studiren.

¹ Ann. Chem. Pharm., CLV, S. 259.