

Über das Gentisin

(II. Mittheilung)

von

St. v. Kostanecki und E. Schmidt.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Bern.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1891.)

In der von dem Einen von uns vor Kurzem vorgelegten Mittheilung über denselben Gegenstand wurde das Gentiseïn beschrieben, welches durch Abspaltung einer Methylgruppe aus dem Gentisin entsteht. Um nun die damals ausgesprochene Ansicht, dass das Gentisin ein Methyläther des Gentiseïns ist, zu beweisen, haben wir es unternommen, sowohl das Gentisin als auch das Gentiseïn zu methyliren, in der Hoffnung, von beiden Körpern zu demselben Gentiseïntrimethyläther zu gelangen. Der Versuch hat insofern der Erwartung entsprochen, als wir aus beiden Substanzen dasselbe Endproduct erhalten haben, wodurch die Auffassung des Gentisins als Gentiseïnmonomethyläther bewiesen ist; indessen erwies sich das methylirte Product nicht als der erwartete Trimethyl-, sondern als ein Dimethyläther des Gentiseïns.

Gentiseïndimethyläther (Gentisinmonomethyläther),
 $C_{13}H_5O_2(OCH_3)_2(OH)$.

Die Methylirung des Gentisins geschah folgendermassen: Ein Molekül Gentisin wurde mit zwei Molekülen Kalihydrat und etwas mehr als zwei Molekülen Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung einige Stunden lang im Rohre auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct bildete eine gelbe Krystallmasse, welche wir, um sie von unangegriffenem Gentisin zu befreien, mit warmer,

verdünnter Natronlauge behandelten. Der grösste Theil blieb hiebei ungelöst und erwies sich als das Alkalisalz einer neuen Verbindung, welche durch Übergiessen des gelben Salzes mit verdünnter Salzsäure als schwach gelb gefärbte Masse erhalten wurde. Zur Reinigung eignet sich mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig, in dem der neue Körper leicht löslich ist. Wir erhielten hiebei breite, hellgelb gefärbte Nadeln, welche bei 167° schmolzen und bei der Analyse die einem monomethylirten Gentisin entsprechenden Zahlen lieferten.

0·2440 *g* Substanz gaben 0·5926 *g* CO₂ und 0·0990 *g* H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₅ H ₁₂ O ₅
C	66·23%	66·17%
H	4·54	4·41

Der Gentisinmethyläther ist in Alkohol schwer löslich. Mit Natriumamalgam liefert er keine Reaction, wodurch er sich sowohl vom Gentisin, als auch vom Gentiseïn unterscheidet. Sehr charakteristisch für diese Verbindung sind die schwer löslichen Alkalisalze, welche durch Zusatz von verdünntem Alkali zu einer alkoholischen Lösung des Äthers als intensiv gelbe Niederschläge erhalten werden.

Dieses Verhalten entspricht der bereits ausgedrückten Vermuthung, dass das Gentisin ein Xanthonderivat ist. Auch bei den Oxyxanthonen, welche nur ein Hydroxyl enthalten, sind äusserst schwer lösliche Alkalisalze von Michael¹ beobachtet worden. So beim *m*-Oxyxanthon (Salicylresorcinäther) und beim *m*-Oxytoluxanthon (Salicylresorcinäther).

Ganz dasselbe Product wie aus dem Gentisin erhielten wir auch durch Methylierung des Gentiseïns, welche unter denselben Bedingungen wie beim Gentisin ausgeführt wurde.

Die methyilirten Verbindungen lieferten dieselben schwer löslichen Alkalisalze, besaßen den gleichen Schmelzpunkt und gaben beim Acetyliren völlig identische Monoacetylproducte.

¹ Americanchemical Journal, 5, 91.

Acetylgentiseindimethyläther, $C_{13}H_5O_2(OCH_3)_2(OCOCH_3)$.

Zum Acetylirenen benützten wir Essigsäureanhydrid und entwässertes Natriumacetat. Das erhaltene Acetylproduct krystallisirte aus Alkohol, von dem es in der Hitze leicht aufgenommen wurde, in blendend weissen, zu Gruppen vereinigten Nadeln. Dieselben schmolzen bei 189° und lieferten bei der Analyse gut mit der Theorie stimmende Zahlen.

Acetylgentisinmonomethyläther:

0·2190 g Substanz gaben 0·5221 g CO_2 und 0·0927 g H_2O .

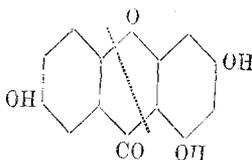
Acetylgentiseindimethyläther:

0·2182 g Substanz gaben 0·5205 g CO_2 und 0·0950 g H_2O .

	Gefunden		Berechnet für
			$C_{17}H_{14}O_7$
C	65·02	65·06%	64·97%
H	4·70	4·83	4·46

Das Verhalten des Gentiseins beim Methyliren, wobei nicht alle Hydroxyle durch Methylgruppen ersetzt werden, erinnert in hohem Grade an das Quercetin, welches nach den Angaben von Herzig gleichfalls mehr Acetyl- als Methylgruppen aufnimmt. Es wurde bereits in der ersten Mittheilung über das Gentisin betont, dass das Gentisein eine Reihe von Eigenschaften mit den in der Natur vorkommenden gelben Farbstoffen theilt. Mit keinem derselben tritt die Ähnlichkeit so stark hervor, wie mit dem allerdings am ausführlichsten untersuchten Quercetin. Nicht nur die Lösungsverhältnisse, der Krystallwassergehalt, die farblose Acetylverbindung, sondern auch das bemerkenswerthe Verhalten beim Methyliren sind bei beiden Verbindungen ganz ähnlich. Vor allem aber sind die schwer löslichen Alkalisalze der Methyläther charakteristisch. Allerdings gibt Herzig an, dass das Kaliumsalz des Quercetinhexamethyläthers alles Kali an Alkohol oder Wasser abgibt. Das Natriumsalz des Gentiseindimethyläthers ist hingegen beständiger. Dasselbe behält nämlich auch beim Kochen mit Wasser seine intensiv gelbe Farbe, gerade so wie das Natriumsalz des *m*-Oxyxanthons.

Über die Stellung der drei Hydroxyle im Gentiseïn könnte man sich auf Grund der von Hlasiwetz und Habermann bei der Kalischmelze der Verbindung erhaltenen Spaltungsproducte eine Vorstellung machen. Da diese Forscher die Bildung von Phloroglucin und von Hydrochinoncarbonsäure dabei nachgewiesen haben, so könnte dem Gentiseïn die Formel



entsprechen.

So verlockend aber auch diese Vermuthung sein mag, sprechen doch gewichtige Gründe gegen die obige Constitutionsformel des Gentiseïns. Das Gentiseïn färbt nämlich gebeizte Stoffe an, dürfte also zwei Hydroxyle in der Orthostellung enthalten, was nach der obigen Formel nicht der Fall wäre. Die Annahme, dass bei den Oxyxanthonen die für die phenolartigen Farbstoffe aufgestellte Regelmässigkeit im Färben nicht stattfindet, ist nach den bisher bekannten Thatsachen unwahrscheinlich. Da im hiesigen Laboratorium eine vereinfachte Darstellungsweise dieser Körper vor einiger Zeit gefunden worden ist, so wurde eine Reihe neuer Oxyxanthone gewonnen und auf ihr Färbvermögen untersucht. Hierbei wurde constatirt, dass alle diese Körper, wenn sie nicht zwei Hydroxyle in der Orthostellung enthalten, gebeizte Baumwolle nicht anfärben.

Dasselbe findet auch bei den mit den Oxyxanthonen nahe verwandten Oxyketonen statt.

Durch die Güte des Herrn Prof. Nencki ist uns eine Anzahl von Vertretern dieser letzteren Körperclassen zur Verfügung gestellt worden. Ohne die einzelnen Oxyketone hier aufzuzählen, mag die Angabe genügen, dass für alle von Nencki und seinen Schülern dargestellten Oxyketone die oben erwähnte Regelmässigkeit ohne eine einzige Ausnahme gilt.

Selbst bei den Oxyumarinen, welche das Chromophor CO nicht direct an den Benzolring gebunden enthalten, wurde von Herrn v. Tobel im hiesigen Laboratorium dasselbe Verhalten

beobachtet. Dieselben sind beizenziehende Farbstoffe, wenn sie zwei Hydroxyle in der Orthostellung enthalten. Das Äsculetin und das Daphnetin färben gebeizte Stoffe, wenn auch schwach, so doch unverkennbar an. Dagegen vermögen die mittelst Hydrochinon, Resorcin und Phloroglucin nach der Pechmann'schen Synthese dargestellten Oxycumarine keine Färbungen auf Beizen zu erzeugen.

Es erscheint vielleicht auffallend, dass man den Farbstoffcharakter der Oxyketone und der Oxycumarine bis vor Kurzem übersehen hat. Dies findet aber darin seine Erklärung, dass viele Oxyketone und Oxycumarine vollständig farblos sind. Es war ja lange Zeit fraglich, ob eine einzige Ketongruppe noch als Chromophor functioniren könnte. Eine solche Frage lässt sich heute leicht entscheiden. In der Überführung des fraglichen Körpers in das orthodihydroxylierte Derivat liegt eine Methode vor, um sicher festzustellen, ob jener Körper die Rolle eines Chromogens übernehmen könne oder nicht.
