

Über Euxanthonsäure und Euxanthon

von

Dr. J. Herzig.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. April 1892.)

Vor einiger Zeit habe ich¹ gezeigt, dass in gewisser Beziehung eine Ähnlichkeit im Verhalten des Euxanthon und der Quercetinderivate besteht insoferne, als beide gelbe in Kali unlösliche Alkylderivate liefern, welche noch eine Acetylgruppe aufnehmen können, wobei sie weisse Acetylalkylderivate bilden. Weiterhin ist es mir gelungen, zwei isomere Monoäthyl-euxanthere darzustellen, welche sich von einander sehr wesentlich unterscheiden. Das Eine ist gelb und in Kalilauge unlöslich, während das Andere in rein weissen Krystallen erhalten wird und schon in verdünnter Kalilauge sich ganz leicht löst. Mit Rücksicht auf diese Analogie hätte man an eine ähnliche Constitution beider Körperclassen denken können, wenn sie sich nicht in Bezug auf die Einwirkung von Kalilauge so verschieden verhalten würden. Quercetin und seine Derivate zersetzen sich mit Kali sehr leicht, während sich das Euxanthon und dessen Äthylderivat gegen dieses Agens sehr resistent erwiesen haben. Der Gedanke, dass die Euxanthonsäure in dieser Richtung sich vielleicht dem Quercetin ähnlicher verhalten würde, lag nach den Angaben v. Baeyer's² sehr nahe, und ich habe daher schon damals ein eingehenderes Studium der Euxanthonsäure und deren Alkylderivate in Aussicht gestellt. Meine diesbezüglichen Versuche in Verbindung mit einigen

¹ Monatshefte für Chemie XII, 161.

² Ann. Chem. Pharm. CLV, 159.

neuen Beobachtungen über die Euxanthonäther will ich im Folgenden kurz mittheilen.

Bei der Darstellung der Euxanthonsäure habe ich mich an die Vorschriften Graebe's¹ gehalten und kann ich denselben nichts hinzufügen. Ich habe die Kalischmelze mit gutem Erfolg auch in der Silberschale vornehmen können, wobei ich nur die Vorsicht gebraucht habe, die Schale im Oelbad zu erhitzen und die Temperatur desselben auf 260—280° zu erhalten. In beiden Fällen erhielt ich eine ganz gute Ausbeute an Euxanthonsäure welche sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser als vollkommen rein erwies.

Acetylexanthonsäure.

Bevor ich zum Studium der Alkylderivate schreiten konnte, musste durch die Acetylierung der Beweis erbracht werden, dass in der That in der Euxanthonsäure vier Hydroxyle enthalten sind. Obwohl nämlich die Euxanthonsäure allgemein als ein Tetraoxybenzophenon angesehen wird, ist doch ausser der Bleiverbindung ein stricter experimenteller Beweis hiefür in der Literatur nicht zu finden. Es muss allerdings zugegeben werden, dass diese Constitution mit Rücksicht auf die Beziehungen zum Euxanthon sehr grosse Wahrscheinlichkeit für sich hatte. Trotzdem glaubte ich mich von der Existenz der vier Hydroxyle überzeugen zu müssen, zumal es für mich auch von Interesse war zu erfahren, ob auch hier die Wandlung von gelb in weiss beim Acetyliren statt hat.

Euxanthonsäure wurde auf gewöhnliche Weise mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt und das Reactionsproduct mit Wasser ausgefällt. Aus Alkohol umkrystallisirt, scheidet sich die Substanz in Form weisser Blättchen aus, welche den constanten Schmelzpunkt 118—119° (uncorr.) besitzen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0·2313 g Substanz gaben 0·5190 g Kohlensäure und 0·0960 g Wasser.

¹ Ann. Chem. Pharm. CCLVI, 300.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_{13}H_6(OC_2H_3O)_4O$
C	61·21	60·87
H	4·60	4·34

Die Verseifung mit Schwefelsäure nach Liebermann geht hier nicht so glatt vor sich wie bei den Quercetinderivaten und beim Euxanthon selbst. Fürs Erste ist die wiedergewonnene Substanz nicht mehr Euxanthonensäure, sondern es entsteht dabei durch Abspaltung von Wasser Euxanthon. Weiterhin ist das Filtrat, selbst wenn man nur gleiche Volumina conc. Schwefelsäure und Wasser anwendet, immer etwas gelblich gefärbt. Doch habe ich mich durch Versuche bei der Euxanthonensäure selbst überzeugen können, dass man 98·9% der Euxanthonensäure als Euxanthon wieder gewinnen kann.

Die Verseifung ergab folgendes Resultat

I. 3·810 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 2·0758 g Euxanthon.

II. 2·750 g » » » » » 1·4872 g » »

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	$C_{13}H_8O_4$
Euxanthon	54·48	54·07	55·07

Dass sich in der That Euxanthon gebildet hat, beweist folgende Elementaranalyse, welche direct mit der wieder gewonnenen Substanz ohne jede Reinigung vorgenommen wurde.

0·3006 g Substanz gaben 0·7516 g Kohlensäure und 0·0936 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_{13}H_8O_4$
C	68·19	68·42
H	3·45	3·50

Die Acetylverbindung stimmt also in ihrer Zusammensetzung vollkommen mit der üblichen Anschauung über die Constitution der Euxanthonensäure überein. Ausserdem muss constatirt werden, dass die Eigenschaft, farblose Acetylderivate zu liefern, beim Übergang des Euxanthon zu Euxanthonensäure nicht verloren geht.

Verhält sich die Euxanthonssäure bis hieher dem Euxanthon ganz ähnlich, so ist dies beim Alkyliren nicht mehr der Fall. Bei der Euxanthonssäure konnte ich nämlich trotz eifrigen Bemühens nur den vollkommen äthylirten wissen, in Kali unlöslichen Äther erhalten, obwohl allerdings sehr viele Anzeichen dafür vorhanden sind, dass auch hier ein gelber in Kali unlöslicher Äther sich bildet, aber in so geringer Menge, dass ich ihn bis jetzt nicht darstellen konnte. Überhaupt ist die Ausbeute an Äther viel schlechter als wie beim Euxanthon, was sehr begreiflich ist, wenn man bedenkt, dass die Euxanthonssäure in alkalischer Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft zersetzt wird. Bei der Darstellung der

Tetraäthyleuxanthonssäure

verfährt man am besten so, dass man zuerst weniger Kali und Jodäthyl zusetzt als theoretisch erforderlich wäre. Erst wenn die erste Reaction vorüber ist, wird ein Überschuss von Kali und Jodäthyl angewendet. Die wenn auch nur theilweise äthylirte Euxanthonssäure ist nämlich gegen Luft viel weniger empfindlich als die Euxanthonssäure. Äthyleuxanthonssäure ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in Form weisser Blättchen oder platter Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 93—95 besitzen. Ich will nur bemerken, dass es schwierig ist, dieses Derivat rein weiss zu erhalten und dass dieser Umstand dahin zu deuten ist, dass immer geringe Mengen eines in Kali unlöslichen gelben Äthers vorhanden sind.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferte folgendes Resultat

- I. 0·3275 g Substanz gaben 0·8462 g Kohlensäure und 0·2154 g Wasser.
 II. 0·1204 g Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0·3186 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{26}O(OC_2H_5)_4$
	I.	II.	
C	70·47	—	70·39
H	7·31	—	7·26
C_2H_5O	—	50·71	50·28

Der Umstand, dass man bei der Euxanthonsäure nur die weissen, vollkommen alkylirten Äther erhalten kann, wäre kein Hinderniss gegen die Annahme einer gleichen Structur in der Euxanthon- und Quercetingruppe. Haben wir doch im Fisetin, welches gewiss zum Quercetin in naher Beziehung steht, einen Körper kennen gelernt, welcher sich genau so verhält wie die Euxanthonsäure. Auch dort konnte ich bisher nur die weissen, vollkommen alkylirten Derivate erhalten, und ich habe schon damals bemerkt, dass ich darin nur einen graduellen, keinen principiellen Unterschied sehen kann. Ganz anders verhält es sich mit Bezug auf die Zersetzlichkeit mit Kali. Alle von mir bis jetzt untersuchten Abkömmlinge des Quercetins zersetzen sich mit wässrigem oder alkoholischem Kali sowohl als solche als wie in ihren Alkylderivaten in dem Sinne, dass sich ein Phenol und eine Oxysäure, respective deren Alkylderivate bilden. Diese Spaltung beim Euxanthon nachzuweisen ist mir nicht gelungen, weil sich dasselbe mit Kali nur in der Schmelze zersetzt und sonst gegen dieses Agens als sehr resistent erwies. An der Euxanthonsäure beobachtet v. Baeyer,¹ dass sie sich in alkalischer Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, und so konnte ich denn hoffen, vielleicht hier ans Ziel zu gelangen. So sehr ich nun Baeyers Angaben bestätigen kann, so muss ich doch bemerken, dass der Mechanismus dieser Reaction ein sehr complexer zu sein scheint und dass sie keineswegs in dem von mir erwarteten Sinne vor sich geht. Was nun weiters die Tetraäthyleuxanthonsäure betrifft, so wirkt alkoholisches Kali bei Wasserbad-Temperatur gar nicht ein und auch im Rohr bei 150—160° geht die Reaction nicht im Sinne der Zersetzung in ein Phenol und eine Oxysäure vor sich.

Hierin muss man einen principiellen Unterschied im Verhalten beider Körperclassen erblicken, einen Unterschied, der wohl in der verschiedenen Structur seinen Grund haben muss. Der Säurerest in den Quercetinen muss offenbar viel loser an das Phenol gebunden sein als im Euxanthon, etwa durch Vermittlung eines Sauerstoffatoms, während im Euxanthon der Kohlenstoff das Bindemittel abgibt. Trotzdem wäre es, wie ich

¹ L. c.

glaube, übereilt, nunmehr jede Analogie und Verwandtschaft beider Körperclassen leugnen zu wollen. Der Farbenumschlag bei der Ersetzung aller Hydroxylwasserstoffe, die merkwürdig verschiedenartige Function der Hydroxylwasserstoffe sind Umstände, die ihren Grund in einer wenigstens theilweise ähnlichen Constitution haben müssen. Diesen Gegenstand, welchen ich in meiner ersten Abhandlung über das Euxanthon näher erörtert habe, will ich hier nicht weiter berühren und nur hervorheben, dass zu den Körpern, welche sich ähnlich verhalten, nach meiner jetzigen Erfahrung ausser dem Fluoresceïn und dem Galleïn auch das Aurin und die Rosolsäure gehören.

Verbindungen mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

Die Auffassung des Euxanthon's als eines Derivates des Diphenylenketonoxyd stimmt mit allen bisher bekannt gewordenen Thatsachen so gut überein, dass sie wohl allgemein gebilligt wird. Ein Umstand ziemlich schwer wiegender Natur lässt sich aber dagegen anführen, indem nämlich Spiegler¹ nachgewiesen hat, dass sich Euxanthon weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin verbindet. Das Gleiche gilt aber auch vom Xanthon, dem Diphenylenketonoxyd selbst, und es müsste, wie dies auch von Spiegler geschehen ist, zugleich mit der Formel des Euxanthon's auch die des Xanthon's selbst modificirt werden. Ohne mich in die Details dieser interessanten Arbeit zu verlieren, möchte ich nur bemerken, dass Spiegler die Isonitrosoverbindung des *p*-Dioxybenzophenon's dargestellt und damit den Nachweis geliefert hat, dass die Gegenwart weiterer Sauerstoffatome für die Reactionsfähigkeit des Ketonsauerstoffs gegen Hydroxylamin belanglos ist. Allerdings, bemerkt Spiegler selbst, hat man es im Dioxybenzophenon mit Hydroxylsauerstoff zu thun, während im Diphenylenketonoxyd der Sauerstoff mit beiden Valenzen an Phenylgruppen gebunden ist. Dieser Unterschied scheint nun aber in dieser Beziehung sehr massgebend zu sein, denn die

¹ Monatshefte für Chemie V, 195.

Euxanthonensäure, Tetraoxybenzophenon, reagirt noch immer mit Hydroxylamin. Dabei tritt noch eine sehr interessante Complication ein, indem nämlich die Reaction unter Austritt von zwei Moleculen Wasser vor sich geht, so dass das resultirende Oxim vom Euxanthon derivirt. Diese Reaction wird ganz begreiflich und erklärlich wenn man bedenkt, dass schon Baeyer¹ die leichte Überführbarkeit der Euxanthonensäure in Euxanthon durch eine wässrigere Ammoniaklösung constatirt hat.

Die Darstellung dieses Oxims geschah auf gewöhnliche Weise mittelst eines Überschusses von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat in verdünnt alkoholischer Lösung.

Das Oxim ist in Wasser fast unlöslich, krystallisirt in weissen Nadeln und schmilzt unter vorhergehender schwacher Bräunung bei 233—235°, also fast bei der gleichen Temperatur wie das Euxanthon selbst. Ob hier nicht vielleicht eine Zersetzung vorliegt, muss ich dahin gestellt sein lassen.

Ich habe diese Verbindung zweimal dargestellt und ausserdem jedesmal durch verschiedene Procedures gereinigt. Sie wurde einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, während bei der zweiten Darstellung als Lösungsmittel Eisessig gewählt wurde. In beiden Fällen konnte ich dieselben Eigenschaften constatiren und auch die Elementaranalyse zeigte, dass dieselbe Substanz vorlag.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Darstellung A.

- I. 0.2435 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.5718 g Kohlensäure und 0.0796 g Wasser.
- II. 0.2364 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 22 cc Stickstoff bei 20° und 748.4 mm

Darstellung B.

- III. 0.2346 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.5493 g Kohlensäure und 0.0781 g Wasser.

¹ L. c.

In 100 Theilen:

	Gefunden			$C_{13}H_9NO_4$	$C_{13}H_{11}NO_5$
	I	II	III		
C.....	64·04	—	63·84	64·20	59·77
H.....	3·63	—	3·70	3·70	4·20
N.....	—	5·67		5·76	5·36

Aus Mangel an Substanz habe ich es unterlassen, aus dieser Verbindung das Euxanthon zu regeneriren. Es würde übrigens dieser Überführung mit Rücksicht auf den leichten Übergang der Euxanthonensäure in Euxanthon gar keine Beweiskraft innewohnen.

Auch mit Phenylhydrazin reagirt die Euxanthonensäure unter Bildung einer Verbindung, welche aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 203—205 krystallisirt. Leider ist es mir nicht möglich gewesen, bei der Analyse dieser Substanz halbwegs constante Werthe zu erhalten. Es hat den Anschein, als ob sich die Substanz unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs beim Umkrystallisiren verändern würde. Ich musste mich daher damit begnügen, die Anwesenheit eines stickstoffhaltigen Derivates zu constatiren, und muss auch die Frage offen lassen, ob nicht auch hier ein Euxanthonderivat vorliegt. Die Zahlen, die ich erhielt, lagen innerhalb folgender Grenzen:

		Berechnet für	Berechnet für
		$C_{19}H_{16}O_4N_2$	$C_{19}H_{14}O_3N_2$
C.....	64·9—66·3	67·8	71·76
H.....	4·7— 5·3	4·7	4·40
N.....	7·7— 8·0	8·3	8·8

Mit diesen Versuchen war das Ziel, welches ich mir beim Studium der Euxanthonensäure gestellt hatte erreicht, und ich habe mich nun den isomeren Monoäthyleuxanthonen zugewandt, in der Hoffnung, vielleicht die eigentliche Ursache dieser merkwürdigen Isomerie aufklären zu können. Ausserdem war zumal das weisse Monoäthyleuxanthon noch nicht genügend studirt, und zwar ganz besonders in Bezug auf seine Zugehörigkeit zum Euxanthon überhaupt. Dass alle diese Verbindungen in der That vom Euxanthon deriviren, konnte ich sehr leicht

nachweisen, indem ich vom Euxanthon ausgehend durch eine Reihe von Operationen alle diese Verbindungen darstellte, um dann schliesslich zum Euxanthon wieder zurück zu gelangen. Euxanthon wurde in Diäthyleuxanthon und letzteres mit Schwefelsäure in das weisse Monoäthyleuxanthon umgewandelt. Weiterhin wurde aus dem weissen Monoäthyl-derivat wieder Diäthyleuxanthon dargestellt und dieses mit alkoholischem Kali zum gelben in Kalilauge unlöslichen Monoäthyleuxanthon verseift. Letzteres wurde endlich wieder in Euxanthon zurückverwandelt.

Mit einem kleinen Theil des weissen Monoäthyleuxanthons habe ich die Darstellung des Acetyl-derivates versucht, um auch hier den exacten Nachweis der Anwesenheit einer Hydroxylgruppe zu erbringen.

Acetylmmonoäthyleuxanthon.

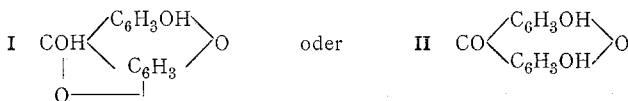
Auf gewöhnliche Weise dargestellt ist dasselbe in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in Form weisser Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 164—166° besitzen.

1.1478 g bei 100° getrockneter Substanz gaben mit Schwefelsäure nach Liebermann verseift 0.9817 g wiedergewonnenes, bei 223—224° schmelzendes weisses Monoäthyleuxanthon.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_6O_2(OC_2H_5)(OC_2H_3O)$
$C_{13}H_7O_3(OC_2H_5) \dots \dots$	85.55	85.90

Nach meiner mit aller nöthigen Reserve aufgestellten Hypothese sollte das Euxanthon in zwei Formen existiren, und zwar:



Die Form I wäre die labile, während die Form II die stabile darstellen würde. Indem ich nun weiterhin die Stabilisierung der labilen Form I durch den Eintritt von Alkyl supponirte, hielt ich die Ableitung der beiden isomeren Monoalkyläther von diesen beiden Formen nicht für unmöglich. Für diese Anschauungsweise spricht bisher nur der Umstand, dass sich das eine Hydroxyl im Euxanthon, wie ein phenolartiges, das andere aber wie ein alkoholisches verhält. Um noch einen neuen Beweis dafür zu gewinnen, habe ich das Verhalten der beiden Äther gegen Phenylhydrazin untersucht, obwohl der Erfolg a priori sehr zweifelhaft war, da ja Euxanthon selbst, welches in der stabilen Ketonform existiren muss, mit Phenylhydrazin keine Verbindung liefert. In der That hat nun auch in beiden Fällen der Versuch ein negatives Resultat ergeben. Weder der gelbe noch der weisse Äther liefert eine Phenylhydrazinverbindung. So sehr nun aber auch ein positives Ergebniss für meine Erklärung beweisend wäre, so wenig kann dieses negative Resultat dagegen sprechen, da sich in der Literatur zahlreiche Beispiele finden lassen von Körpern mit ausgesprochenem Ketoncharakter, welche weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin in Verbindung treten.

Zum Schlusse muss ich noch auf meine erste Abhandlung über das Euxanthon zurückkommen, da sich die Ursache des Gegensatzes meiner Beobachtungen mit jenen von Graebe und Ebrard inzwischen aufklären liess. Meine Behauptung, dass die genannten Forscher nur Diäthyleuxanthon erhalten haben, ist nämlich nicht ganz zutreffend. In der Abhandlung von Graebe und Ebrard findet sich eine kurze Bemerkung, dass unreines Product Zahlen zwischen Mono- und Diäthyleuxanthon lieferte. Diese Bemerkung habe ich zwar nicht übersehen, aber ihr nicht genügende Bedeutung beigelegt. Und sie gewinnt umsomehr an Bedeutung, als mir Herr Prof. Graebe gütigst mittheilte, dass zur Reindarstellung des Diäthyleuxanthon in der That ein sehr häufiges Umkrystallisiren aus Chloroform nothwendig

war. So ist denn der Widerspruch dieser Beobachtungen vollkommen aufgeklärt. In beiden Fällen waren Gemische vorhanden, und während ich mit Alkohol aus diesem Gemisch das Monoäthyleuxanthon rein darstellen konnte, gelang es Graebe und Ebrard, daraus mit Chloroform das Diäthyl-derivat rein zu isoliren. Ich habe es übrigens schon in der ersten Abhandlung vermuthungsweise ausgesprochen, dass die genannten Autoren wahrscheinlich das Monoäthyleuxanthon beim Umkrystallisiren aus Chloroform in die Mutterlaugen bekommen haben.

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Euxanthonensäure betreffend möchte ich noch bemerken, dass auch die Möglichkeit einer Condensation des Hydroxyls in der Oximgruppe mit einem der Kernhydroxyle berücksichtigt werden muss. In dieser Richtung behalte ich mir das Studium des Oxims noch vor.
