

Konstitution und Körperfarbe bei den Xanthonen und verwandten Verbindungen

von

J. Herzig und K. Klimosch.

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

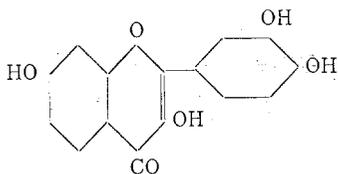
(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1909.)

In bezug auf den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Körperfarbe sind in der letzten Zeit in manchen Gebieten sehr wichtige und interessante Aufschlüsse gewonnen worden. Bei der Klasse der einfachen Oxyketone, der Xanthone, Flavone und Flavanole sind sichere Tatsachen bekannt, welche den Versuch einer einheitlichen Erklärung verlockend erscheinen lassen. Besagte Körper sind farbig und die zum Carbonylrest orthoständige Hydroxylgruppe besitzt einen exzeptionellen chemischen Charakter. Sie ist nämlich schwer alkylierbar und die partiell, bis auf eben diese Gruppe, alkylierten Derivate sind noch farbig, während die vollkommen substituierten rein weiß erhalten werden können. Der Gedanke, den freien farbigen Verbindungen sowie den partiell alkylierten farbigen Äthern eine chinoide Struktur zuzuerkennen, lag sehr nahe und ist diese Ansicht schon im Jahre 1891 von Herzig¹ geäußert worden. Es hat sich nunmehr darum gehandelt, die vorhandenen Ausnahmen experimentell genauer zu präzisieren und den Versuch zu unternehmen, ob nicht auch in bezug auf diese Ausnahmen sich irgendein gemeinsamer Gesichtspunkt ausfindig machen ließe.

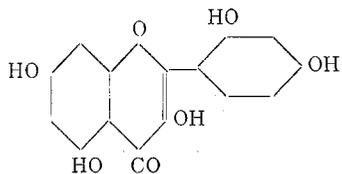
Ausnahmen von der Art des Fisetins (I), welches keine orthoständige Hydroxylgruppe besitzt und doch farbig ist,

¹ Monatshefte für Chemie, 12, 101 (1891).

fallen, da man verschiedenartige chinoide Bindungsweisen annehmen könnte, nicht sehr ins Gewicht. Ganz entgegengesetzt liegt der Fall des Morins (II).



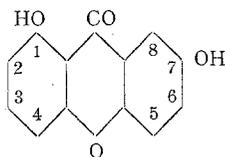
I.



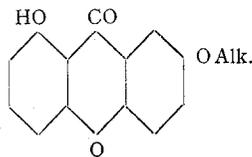
II.

Hier ist ein *o*-Hydroxyl vorhanden und trotzdem läßt sich diese Verbindung nahezu weiß erhalten.¹ Das Morin hat aber insofern eine Ausnahmstellung unter den in dieser Richtung gut studierten Flavonolderivaten inne, als es den Rest der β -Resorcylsäure statt den der Protokatechusäure enthält. Man würde sich zur Annahme gezwungen sehen, daß die Natur des sauren Restes nicht gleichgültig ist und daß die Färbung unter Umständen durch denselben sehr stark zurückgedrängt werden kann.

Wir gelangen nunmehr zu den ungleich komplizierteren Verhältnissen bei den partiell alkylierten Derivaten. Diese sind, sofern sie die *o*-Hydroxylgruppe frei enthalten, farbig, ihre Kaliumverbindungen sind hydrolytisch leicht zersetzlich und lassen sich mit Jodmethyl nur schwierig oder gar nicht, mit Dimethylsulfat leicht weiter methylieren. Beim Euxanthon (III) ist es gelungen,² beide isomere Äther (IV und V) darzustellen, wovon der eine (IV) gelb und in Alkali unlöslich, der andere (V) hingegen weiß und in Alkali leicht löslich befunden wurde. Dem Äther IV ist dementsprechend eine chinoide Struktur (VI) zugeschrieben worden.



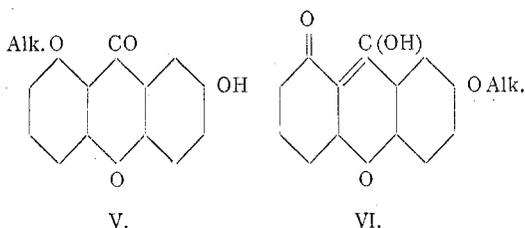
III.



IV.

¹ Monatshefte für Chemie, 18, 700 (1897).

² Monatshefte für Chemie, 12, 101 (1891).



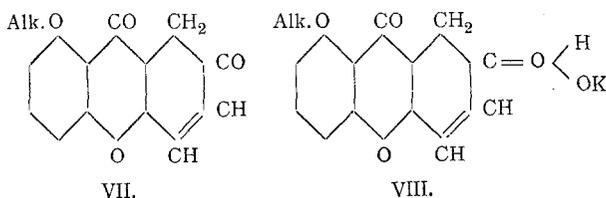
Das Bestreben zur Aufklärung obiger Tatsachen begegnet aber bei genauerem Studium nicht unerheblichen Schwierigkeiten. Wie schon an einem anderen Orte ¹ publiziert, löst sich Äther V zwar leicht in Alkali, aber mit gelber Farbe und die Lösung liefert ein gelbes, gegen Wasser ziemlich resistentes Salz, welches jedenfalls nur ein Kaliumatom enthält. Gegen die Annahme, daß eine Substitution im Hydroxylrest stattgefunden habe, liegt eigentlich nichts vor, zumal sich die Kaliumverbindung sehr leicht in den normalen weißen Diäther umwandeln läßt. Weniger klar und verständlich erscheint die Färbung des Salzes, welche übrigens auch gegen Reduktionsmittel widerstandsfähig ist. Es sind hier aber außerdem noch andere Umstände in Betracht zu ziehen. Wie an dem gleichen Orte beschrieben, korrespondiert, rein äußerlich, mit der gelben Kaliumverbindung ein gelbes Chlorhydrat und eine gelbe Doppelverbindung des Chlorhydrates mit Stannichlorid. Es liegt also sehr nahe, einen konstitutiven Zusammenhang zwischen den beiden Arten gelber Verbindungen anzunehmen. Ob bei der Bildung der Kaliumverbindung nicht statt einer Substitution durch Kalium eine Addition von KOH stattfindet, ließ sich analytisch nicht nachweisen, weil einerseits die Differenzen in den analytischen Werten zu gering sind und andererseits die Kaliumverbindung gegen Hydrolyse nicht absolut resistent ist.

Ein sehr gewichtiges Moment spricht aber überhaupt gegen die Formel V für den weißen Monoäther. Alle bisher untersuchten Verbindungen dieser Körperklasse lassen sich mit Diazomethan bis auf das *o*-Hydroxyl methylieren. So liefert auch das Euxanthon mit Diazomethan den gelben

¹ Berl. Ber., 41, 3894 (1908).

Monomethyläther IV. Die Hydroxylgruppe in 7 erweist sich also im Gegensatz zu der in 1 als mit Diazomethan leicht methylierbar. Eben dieser Hydroxylrest in 7 ist nun aber im Äther V gegen Diazomethan nicht mehr reaktionsfähig, und zwar ganz gleichgültig, ob in 1 eine Methoxyl- oder Äthoxylgruppe vorhanden ist.

Für die Erklärung der oberwähnten Tatsachen lassen sich mehr oder weniger plausible Möglichkeiten konstruieren, je nachdem man nur konstitutive oder auch sterische und andere Ursachen in Anspruch nehmen will. Wir möchten die erstere Art der Auffassung als die wahrscheinlichere bezeichnen und müssen konsequenterweise für den weißen Monoäther V eine Formel vorziehen, welche keine Hydroxylgruppe mehr besitzt. Ebenso scheint es uns zur Erklärung der Farbe des Kaliumsalzes erforderlich, hier kein normales Salz anzunehmen, sondern eine Addition von Kali unter Bildung einer Oxoniumverbindung. Beide Forderungen lassen sich erfüllen, wenn man dem weißen Monoäther nicht die Enolform V, sondern die Ketoform VII zuerkennt und die Kaliumverbindung sich nach Schema VIII konstituiert denkt. Äther VII kann weiß sein und muß sich gegen Diazomethan resistent erweisen. Daß bisher kein Oxim dargestellt werden konnte, fällt nicht sehr ins Gewicht, weil nur in alkalischer Lösung gearbeitet wurde und in dieser, der Annahme entsprechend, die Ketoform nicht existenzfähig sein kann.

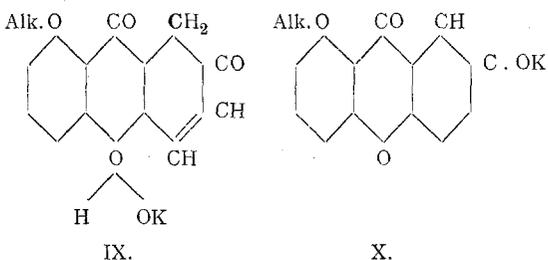


Die Kaliumverbindung VIII könnte gefärbt sein und müßte nur in dem Maße den weißen Diäther liefern, als sie durch Wasserabspaltung in die Enolform überginge.

Ob nun die Addition von Salzsäure an demselben Sauerstoffatom stattfindet wie die von Ätzkali oder wie sonst am Pyronsauerstoff, scheint uns vorläufig gleichgültig, weil in

beiden Fällen derselbe Effekt, die Gelbfärbung oder eine Färbung überhaupt, erzielt werden müßte.

Wollte man die Addition von Kali auch am Pyronsauerstoff sich denken, so würde das Entstehen des weißen Diäthers nur durch den Übergang der Form IX in die Enolform X plausibel erklärt werden. In diesem Falle könnte man aber auch in dem Kaliumsalz ein Gleichgewicht zwischen IX und X annehmen, wobei mit Jodmethyl oder Dimethylsulfat nur die Enolform reagieren würde.



Diese Annahme halten wir aber für minder wahrscheinlich. Noch weniger wahrscheinlich erscheint uns schließlich die Möglichkeit, daß die infolge von Hydrolyse vorhandene freie Verbindung direkt mit Jodmethyl oder Dimethylsulfat reagieren sollte.

Für die farbigen, bis auf die *o*-Hydroxylgruppe alkylierten Körper könnte die alte chinoide Auffassungsweise nach VI bestehen bleiben. Hier kämen vorläufig sicher zwei Ausnahmen in Betracht, das Morin und das Alizaringelb (2, 3, 4-Trioxybenzophenon), deren entsprechende Äther fast farblos erhalten werden können. Den Fall des Morins haben wir bereits absolviert insofern, als ja schon das freie Morin als fast farblos zu bezeichnen ist. Beim Alizaringelb, für welches endgültig die Stellung 2, 3, 4 von E. Fischer¹ erwiesen ist und welches im freien Zustand den Entfärbungsversuchen widersteht, muß man wohl an ein Zurückdrängen der Färbung durch die vorhandenen Methoxygruppen denken. Es liegt in dieser Richtung noch zu wenig Vergleichsmaterial vor. Das 3, 4, 5-Trioxybenzophenon von E. Fischer¹ ist, wie zu erwarten war,

¹ Berl. Ber., 42, 1015 (1909).

farblos, allerdings nur im trockenen Zustande. Sehr bemerkenswert ist aber die Eigenschaft dieser Verbindung, mit 1 Mol. Wasser nach Fischer »deutlich gelbe Blättchen« zu liefern. Es erinnert dies an die oben abgehandelte Addition von KOH an den weißen Euxanthonmonoäther.

Der eben skizzierte Versuch einer Erklärung der verschiedenen hier obwaltenden Verhältnisse ist in einem Gebiete, welches eben erst in der Aufschließung begriffen ist, selbstverständlich nicht als endgültig zu betrachten. Es wäre vielleicht auch wünschenswert, ähnlich wie Collie¹ und seine Schüler bei den Pyronderivaten es getan, auch hier gewisse physikalische Eigenschaften genauer zu verfolgen.

Darstellung der Äther mit freier orthoständiger Hydroxylgruppe.

Bei der Untersuchung des 2, 5-Dioxybenzophenons haben Herzig und Hoffmann² beobachtet, daß uns die Methylierung mit Diazomethan ein Mittel an die Hand gibt, die farbigen Äther leicht darzustellen, da die orthoständige Hydroxylgruppe bei dieser Reaktion unangegriffen bleibt.

Ein Versuch mit Euxanthon zeigte, daß auch hier die Reaktion nur bis zur Bildung des gelben Monomethyläthers geht. Nach achtzehnständiger Einwirkung wurde der Überschuß von Diazomethan abdestilliert und der Rückstand, welcher den Schmelzpunkt 124 bis 125° zeigte, aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt wurde bei 129 bis 130° konstant und die Methoxylbestimmung lieferte die theoretisch geforderten Werte.

0.1766 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0.1712 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}O_3H_7(OCH_3)$
OCH_3	12.81	12.82

¹ *Proceed. chem. Soc.*, 24, 268 (1908); *Journ. chem. Soc.*, 95, 144 (1909).

² *Berl. Ber.*, 41, 143 (1908).

Aus verschiedenen Gründen hat sich das Studium des Alizarin gelb *A* der Bad. Anilin- und Sodafabrik empfohlen. Dieses Präparat ist uns in sehr reinem Zustand von der besagten Fabrik zur Verfügung gestellt worden, wofür wir hiermit den besten Dank abstaten. Es ist ein Trioxybenzophenon, für welches Graebe und Eichengrün¹ sowie Nölting und A. Meyer² die Stellung 2, 3, 4 der Hydroxyle erschlossen haben. Die Tatsache, daß mit Diazomethan nur der Diäther entsteht, könnte wieder als Beweis für diese Stellung geltend gemacht werden. Übrigens ist diese Frage jetzt endgültig erledigt, indem E. Fischer³ das 3, 4, 5-Trioxybenzophenon dargestellt und mit dem Alizarin gelb nicht identisch befunden hat. Sehr wichtig und interessant wird sich die partielle Alkylierung dieses Trioxybenzophenons gestalten.

Wesentlich ist für uns weiterhin die Beobachtung, daß der Dimethyläther (I) nahezu weiß erhalten werden kann und daß die Kaliumverbindung desselben durch Wasser sehr leicht spaltbar ist.

Es sollen hier Versuche angereicht werden, welche Herr Hoffmann mit dem Morin angestellt hat.

5 g Morin wurden mit überschüssigem Diazomethan 24 Stunden stehen gelassen; das Reaktionsprodukt zeigt, aus Alkohol umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 126 bis 128°. Aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert, zeigen die ersten zwei Fraktionen, die nahezu weiß, mit einem schwachen Gelbstich waren, einen Schmelzpunkt von 128 bis 130°, beziehungsweise 127 bis 129°. Es ist dies der Schmelzpunkt des Tetraäthers.

Diese beiden Fraktionen bildeten die Hauptmenge des Reaktionsproduktes; allein die Laugen abgedunstet und aus Alkohol umkrystallisiert, wiesen merkwürdigerweise eine Substanz mit höherem Schmelzpunkt auf, und zwar Fraktion I 149 bis 153°, Fraktion II 150 bis 153°. Die Methoxylbestimmung dieser hochschmelzenden Partien ergab die merkwürdige Tatsache, daß die gefundenen Methoxylzahlen (40.49 und

¹ Ann. chem. Pharm., 269, 299 (1892).

² Berl. Ber., 30, 2590 (1897).

³ Berl. Ber., 42, 1015 (1909).

40·58% OCH_3) dem für Pentamethylomorin geforderten Werte (41·67% OCH_3) viel näher lagen als dem für das Tetramethylomorin (36·26% OCH_3).

Die Reaktion ist nochmals mit einem ähnlichen Resultat wiederholt worden, obwohl allerdings beim zweiten Versuch die Menge des Tetraäthers noch mehr überwog, so daß die Isolierung des Pentaäthers nicht in dem Maße, wie eben beschrieben, gelingen wollte. Immerhin war durch den höheren Schmelzpunkt der Laugensubstanz die Anwesenheit des Pentaäthers auch hier sicher erwiesen.

Die Alkylierung der orthoständigen Hydroxylgruppe scheint in diesem Falle der Bildung des Tetraäthers vorauszugehen; durch Versuche mit dem Tetramethylomorin konnte nachgewiesen werden, daß es gegen Diazomethan sehr resistent ist. Während die Einwirkung in den oben beschriebenen zwei Versuchen nur 24 Stunden gedauert hat, wurden 3·5 g Tetramethylomorin durch 48 Stunden und 1·5 g sogar durch 96 Stunden der Einwirkung eines Überschusses von Diazomethan unterworfen. Dabei war trotz wiederholten Umkrystallisierens keine über 132° schmelzende Fraktion zu beobachten.

Wenn also möglicherweise doch noch Pentamethylomorin gebildet worden wäre, so ist jedenfalls diese Reaktion nur spurenweise vor sich gegangen und der Unterschied im Verhalten des freien Morins und seines Tetraäthers gegen Diazomethan ist ziemlich klar zum Vorschein gekommen.

Diese Beobachtungen haben die Herstellung des Pentamethylomorins sowie des Pentaäthers des Quercetins veranlaßt und ist über diese Verbindungen und ihre interessanten Zersetzungen schon berichtet worden.¹

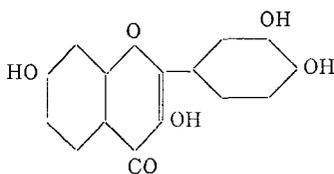
Sowohl beim Morin als auch beim Alizarin gelb ist die orthoständige Hydroxylgruppe frei geblieben und sind die beiden partiellen Äther nahezu weiß erhalten worden. Es lag nun sehr nahe, eine Analogie auch im Punkte des Verhaltens der freien Substanzen zu vermuten und den Versuch zur Entfärbung des Alizarin gelbs zu unternehmen. Tierkohle oder Bleisulfid haben aber, verschieden variiert, kein Resultat ergeben.

¹ Berl. Ber., 42, 155 (1909).

Wir erhielten immer ein zwar sehr reines, aber deutlich farbiges Produkt.

Die beim 2,5-Dioxy- und 2,3,4-Trioxylbenzophenon, sowie beim Euxanthon und Morin nachgewiesene Gesetzmäßigkeit in bezug auf die Einwirkung von Diazomethan findet auch beim Alizarin statt. Man bekommt sehr glatt und quantitativ den 2-Monomethyläther, welcher, aus Eisessig umkrystallisiert, den konstanten Schmelzpunkt 230 bis 231° lieferte und deutlich gelb gefärbt war.¹

Mit Rücksicht auf die beschriebenen Reaktionen erschien es notwendig, auch einen Körper dieser Einwirkung zu unterwerfen, welcher sicher keine orthoständige Hydroxylgruppe besitzt. Wir haben hierzu das Fisetin



gewählt, welches, mit Diazomethan behandelt, in ziemlich guter Ausbeute ohne jedes Nebenprodukt den weißen Tetramethyläther vom Schmelzpunkt 149 bis 150° liefert. Die Methoxybestimmung ergab folgendes Resultat:

0·1893g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·5216g Jod-silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_6O_2(OCH_3)_4$
OCH ₃	36·4	36·27

Dieser Versuch kann als Stütze für die ermittelte Regel betrachtet werden.

¹ Obwohl nicht direkt hierher gehörig, wollen wir doch erwähnen, daß auch das Diacetylalizarin allen Entfärbungsversuchen vollkommen widerstand. Das Diacetylalizarin wird am besten durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Die Reaktion geht schon in der Kälte momentan vor sich und ist das durch Eingießen in Wasser gewonnene Produkt nahezu rein. Konstanter Schmelzpunkt aus Alkohol 181 bis 182°.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, wollte es uns trotz der Abwesenheit des *o*-Hydroxyls nicht gelingen, das freie Fisetin zu entfärben.

2, 3, 4-Trioxybenzophenon.

Wir haben die Gelegenheit benützt, einige widersprechende Angaben über diesen Körper, welche sich in der Literatur vorfinden, zu kontrollieren, allerdings ursprünglich in der Hoffnung, bei diesen Studien möglicherweise auf isomere Verbindungen zu stoßen.

Graebe und Eichengrün beschreiben den Dimethyläther als farblos und bemerken außerdem, daß eine weitere Alkylierung dieser Verbindung nicht möglich war.

Bei Gelegenheit der Kondensation von Pyrogalloltrimethyläther und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Chlorzink erhielt Bartolotti¹ ebenfalls diesen Dimethyläther, den er aber als zitronengelb beschreibt und von welchem er angibt, daß er sich mit Kali und Jodmethyl in den Triäther, eine hochsiedende Flüssigkeit, umwandeln läßt.

Diesen hochsiedenden flüssigen Triäther erhielt Bartolotti direkt, wenn er unter Anwendung von Benzol als Verdünnungsmittel die oben erwähnte Kondensation vornahm.

Daß der mittels Diazomethan erhaltene Diäther nahezu farblos war, ist schon im vorigen Kapitel betont worden.

Wir haben aber auch die Darstellung mit Alkali und Dimethylsulfat versucht in der nicht getäuschten Erwartung, direkt zum Triäther zu gelangen. Die Reaktion ist mit je zwei Portionen von 2 Molekülen Kali vorgenommen worden, mit der Vorsicht, daß das Dimethylsulfat zuerst hinzugefügt wurde und dann das Kali, so zwar, daß die Lösung nahezu immer schwach sauer war. Das Reaktionsgemisch wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, um dann in der Kälte alkalisch gemacht und ausgeschüttelt zu werden. Der alkalisch unlösliche Teil hinterblieb beim Abdunsten des Äthers als ein bräunlich gefärbtes Öl, welches, mit Alkohol angerührt, nach einiger Zeit in farblosen Prismen krystallisierte, welche aus

¹ Gaz. chimic. ital., 26, II, 437; 27, II, 18.

verdünntem Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt 55° gereinigt werden konnten.

Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz lieferte folgendes Resultat:

- I. 0.1953 g gaben 0.5070 g Kohlensäure und 0.1100 g Wasser.
 II. 0.2170 g gaben 0.5634 g Kohlensäure und 0.1224 g Wasser.
 III. 0.2073 g gaben nach Zeisel 0.5405 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}(\text{OCH}_3)_3$
C	70.80	70.80	—	70.55
H	6.31	6.32	—	5.94
OCH_3	—	—	34.44	34.20

Aus der alkalischen Lösung läßt sich nach dem Einleiten von Kohlensäure und Ausäthern der Dimethyläther erhalten. Derselbe krystallisiert aus Alkohol nahezu farblos und zeigt den konstanten Schmelzpunkt von 131° .

0.2088 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0.3794 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2(\text{OCH}_3)_2$
OCH_3	24.00	24.04

Der reine Diäther ist außerordentlich glatt und mit quantitativer Ausbeute in den Triäther mittels Alkali und Dimethylsulfat überführbar.

Schließlich ist dann auch der Kondensationsversuch von Bartolotti wiederholt worden, welcher ihm den flüssigen destillablen Triäther geliefert hatte. Das ursprüngliche Reaktionsprodukt ist tatsächlich ein Öl, aber dasselbe liefert schon beim einmaligen Destillieren ohne jede Impfung eine sehr bedeutende Menge Krystalle, welche durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt sich als mit dem oben erwähnten Triäther identisch erwiesen. Die ölige Lauge von diesen Krystallen war nicht unbedeutend und die Anwesenheit eines isomeren Stoffes lag noch im Bereich der Möglichkeit. Es hat sich aber in der

Folge gezeigt, daß dieses Öl, nochmals destilliert, immer wieder krystallisierten Triäther geliefert hat. Nach der dritten Destillation und Abscheidung der Krystalle war von den öligen Produkten nur noch so wenig vorhanden, daß die Wahrscheinlichkeit, das ölige Nebenprodukt möglicherweise charakterisieren zu können, nur noch sehr gering war.

1-Monoalkyloexanthone.

Es sollen nunmehr die Versuche beschrieben werden, welche mit den 1-Euxanthonalkyläthern angestellt wurden. Weiterhin wollen wir über einige Tatsachen berichten, welche bei der versuchten Herstellung von analogen Verbindungen konstatiert werden konnten.

Wir möchten in erster Linie auf das Kaliumsalz und die Verbindungen mit Säuren hinweisen, welche schon in der Einleitung verwertet wurden. Diese Beobachtungen sind von uns an einem anderen Orte ¹ publiziert worden.

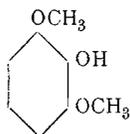
Beim Behandeln von 1-Äthyloexanthon mit überschüssigem Diazomethan war keine Reaktion zu bemerken. Nach achtzehnstündigem Stehen wurde nahezu quantitativ die unveränderte Substanz vom Schmelzpunkt 220 bis 224° zurückgehalten. Einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhöhte den Schmelzpunkt auf 222 bis 225°. Mischschmelzpunkt mit 1-Äthyloexanthon 221 bis 224°.

Im Falle einer sogenannten sterischen Behinderung war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß die Einwirkung von Diazomethan auf 1-Methyloexanthon doch vor sich gehen könnte. Der Versuch wurde also infolgedessen auch mit dieser Verbindung ausgeführt, wobei jedoch das Ergebnis das gleiche war. Trotz vierundzwanzigstündigem Stehen mit Diazomethan ist das Ausgangsmaterial fast quantitativ wiedergewonnen worden. Aus Chloroform umkrystallisiert, war der Schmelzpunkt 235 bis 238° und der Mischschmelzpunkt konnte bei derselben Temperatur (235 bis 238°) beobachtet werden.

Mit Rücksicht auf die bei diesen Äthern ermittelten merkwürdigen Tatsachen hat es sich empfohlen, Methoden zur

¹ Berl. Ber., 41, 3894 (1908).

Herstellung anderer Analoga dieser weißen partiellen Monoäther zu finden. Als erstes geeignetes Ausgangsmaterial ist uns das 1, 3-Dimethylpyrogallol (Hofmann'scher Äther)



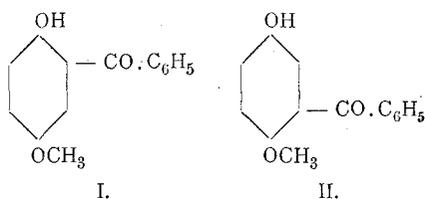
erschienen, welches im Falle der Kondensation ohne Entmethylierung jedenfalls kein Benzophenonderivat mit freiem *o*-Hydroxyl liefern konnte. Trotz wiederholter Variation der Versuche konnte leider keine Kondensation konstatiert werden. Als primäres Produkt entstand immer das bekannte Benzoyldimethylpyrogallol, welches sich nicht weiter kondensieren ließ. Die einzige Veränderung, die beobachtet wurde, war eine teilweise Entmethylierung, indem beim längeren Stehen mit Aluminiumchlorid oder bei der Anwendung von Chlorzink in der Wärme 1, 2-Dibenzoyl-3-Methylpyrogallol entstand. Letzteres läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren, liefert den konstanten Schmelzpunkt 156 bis 158° und ergab, bei 100° getrocknet, bei der Methoxylbestimmung folgende analytische Werte.

0·2586 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1749 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3OCH_3(OC_6H_5C_6)_2$
OCH ₃	8·93	8·90

Bei der von Kaufmann konstatierten eminenten Kondensationsfähigkeit des Dimethylhydrochinons haben wir den Monomethyläther des Hydrochinons mit Benzoylchlorid zu kondensieren versucht, welcher neben dem schon bekannten gelben Monoäther I eventuell auch einen farblosen II hätte liefern können.



Der Monomethyläther des Hydrochinons ist sehr leicht und mit relativ guter Ausbeute nach den Angaben von Ullmann darstellbar, aber es war trotz verschiedener Variationen keine Kondensation zu konstatieren. Bei vorsichtiger Einwirkung trat nur Benzoylierung ein, während bei energischer Reaktion wieder Entmethylierung unter Bildung von Dibenzoylhydrochinon erfolgte.

Dibenzohydrochinon.

Im weiteren Verfolgen des Zusammenhanges von Konstitution und Körperfarbe sind wir dazu gelangt, die Wiederholung einer Versuchsreihe von Doebner¹ zu unternehmen, welche geeignetes Material zu bieten schien. So soll beispielsweise das Dibenzoresorcin weiß sein, während das entsprechende Hydrochinonderivat als gelb beschrieben wird. Alle als farblos oder weiß beschriebenen Derivate sollen sich in Alkali mit gelber Farbe lösen, ohne aber auf Beizen zu ziehen. Wir haben mit dem Studium des Dibenzohydrochinons begonnen, weil mittels der Reaktion mit Diazomethan möglicherweise eine Auslese zwischen den möglichen Stellungen der beiden Benzoylgruppen zu treffen wäre.

Die diesbezüglichen Studien sind noch nicht weit gediehen und wir können vorläufig nur folgendes mitteilen:

Die Substanz ist nach den Angaben von Doebner ziemlich gut darstellbar und können wir bestätigen, daß sie gelb ist und der Entfärbung widersteht. Die analytischen Werte stimmen mit den theoretisch geforderten ziemlich gut überein.

I. 0·2280 g Substanz gaben 0·6343 g Kohlensäure und 0·0941 g Wasser.

II. 0·1862 g Substanz gaben 0·5155 g Kohlensäure und 0·0728 g Wasser.

¹ Ann. chem. Pharm., 210, 246 (1881).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{20}H_{14}O_4$
C	75·87	75·71	75·47
H	4·62	4·38	4·45

Eine analysenreine Substanz konnten wir mit Diazomethan bisher nicht erhalten. Leichter ist die Gewinnung eines Monoäthers nach folgendem Verfahren vonstatten gegangen. Die Lösung des Dibenzohydrochinons in 2 Mol. Natron wurde mit einem Mol. Dimethylsulfat versetzt und 5 bis 10 Minuten geschüttelt, wobei gelinde Erwärmung eintrat, welche durch Erhitzen bis zum beginnenden Sieden gesteigert wurde. Nach dem Erkalten scheidet sich eine teigige Masse aus, welche durch Zusatz von viel Wasser scheinbar in Lösung geht. Durch Ausäthern dieser alkalischen Flüssigkeit erhält man in sehr geringer Ausbeute ein Öl, welches wegen der geringen Menge nicht weiter studiert werden konnte. Sättigt man die ausgeätherte Lösung mit Kohlensäure, so fallen gelbe Nadeln aus, welche sich durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol reinigen lassen und bei 98° konstant schmelzen.

Eine Methoxylbestimmung der im Vakuum getrockneten Substanz lieferte die für den Monoäther geforderten Werte.

0·2170 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1480 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{20}H_{13}O_3(OCH)$
OCH_3	9·01	9·34

Weitere Versuche zur Herstellung des Diäthers oder eines isomeren Monoäthers haben bisher kein genügend sicheres Material geliefert.