

Zur Kenntnis des Euxanthons

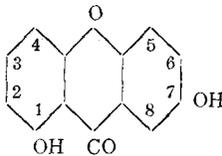
von

Ernst Zerner und Carl v. Löti.

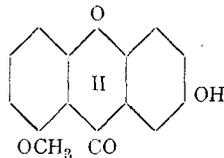
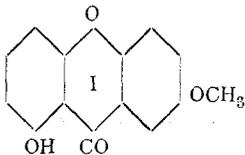
Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Die Konstitution des Euxanthons als eines 1.7-Dioxyxanthons ist seit langem auf analytischem und synthetischem



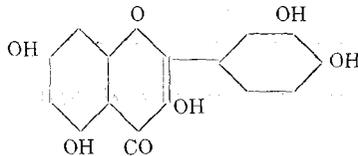
Weg festgestellt und vor nicht allzulanger Zeit neuerlich durch eine völlig einwandfreie Synthese von Ullmann und Panchaud¹ mit aller Sicherheit präzisiert worden. Hingegen ist die Ursache der Farbe dieses Körpers und ebenso der ihm nahestehenden natürlichen Farbstoffe der Flavongruppe noch keineswegs aufgeklärt. Während der Stammkörper des Euxanthons, das Xanthon, völlig farblos ist, ist das Euxanthon gelb und findet sogar



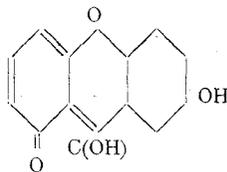
in Kombination mit Glukuronsäure, dem Indischgelb, als Farbstoff Verwendung. Der 7-Methyläther (I) ist gelb, der 1-Methyläther (II) weiß, ebenso verhalten sich die entsprechenden Äthyl-

¹ Ann. 350, 108 (1906).

derivate, die Dialkyl- und Diacylderivate sind farblos. Es ist also außer Zweifel, daß die Farbe an das zur Carbonylgruppe orthoständige Hydroxyl gebunden ist, das ja auch in anderer Beziehung besondere Eigenschaften aufweist. Derselben Tatsache begegnen wir bei anderen Xanthonderivaten; von den 4 isomeren Monooxyxanthonen ist nur das 1-Oxyxanthon gelb, die anderen farblos.¹ Endlich finden wir die gleiche Erscheinung bei den weitverbreiteten Flavonderivaten, die Stammsubstanz ist farblos, die Orthooxyderivate gelb, etwa das Quercetin.²



Es sind nun eine ganze Reihe von Körpern bekannt (Chromogene), die zwar einen Chromophor enthalten, aber doch erst durch das Hinzutreten des Auxochroms Farbe erlangen. So könnte man auch in unserem Falle das einfache Hinzutreten der auxochromen Hydroxylgruppe als Ursache der Farbe annehmen, was auch wirklich geschehen ist.³ Allein in den Fällen, in welchen diese auxochrome Gruppe auch noch an eine bestimmte Stellung gebunden ist, scheint es doch richtiger, vorerst an eine mögliche Umlagerung zu denken und tatsächlich hat Herzig schon im Jahre 1891⁴ dem Euxanthon eine ortho-chinoide Konstitution



zugeschrieben. Gegen die erst angeführte Hypothese ließe sich vor allem einwenden, daß das farbbedingende Hydroxyl sich in

¹ Beilstein III, S. 200, 201.

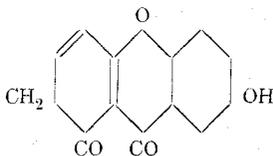
² Bezüglich des Fisetins siehe Herzig u. Klimsch. M. 30, 527 (1909).

³ Siehe z. B. H. Kaufmann. Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen; Ahrens'sche Sammlung Stuttgart 1904, S. 30.

⁴ M. 12, 168 (1891).

vieler Beziehung gar nicht als echtes phenolisches Hydroxyl verhält; so sind ja der 7-Methyläther des Euxanthons und die analogen bis auf das kritische Hydroxyl methylierten Flavonderivate in Kalilauge unlöslich. Gegen die Annahme der Umlagerung spricht, daß es niemals gelungen ist, ein von der orthochinoiden Form des Euxanthons sich ableitendes Derivat zu erhalten. Die Hoffnung, daß das von Graebe und Ebrard¹ als braun beschriebene Dibenzoylderivat sich als ein solches erweisen würde, hat sich als trügerisch erwiesen² und in allen Fällen der Alkylierung und Acylierung sind bisher immer nur die normalen, benzoiden Produkte erhalten worden. Wir haben daher versucht, eine neue Reaktion, nämlich die Einwirkung einer Organomagnesiumverbindung auf Euxanthon heranzuziehen, um zu sehen, ob hier vielleicht das Euxanthon nicht in seiner normalen, sondern in seiner tautomeren Form reagieren würde. Die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Dimethyleuxanthon ist schon von v. Baeyer³ im Zuge seiner umfassenden Untersuchungen über Triphenylcarbinolderivate studiert worden. Er erhielt hiebei das Dimethoxyphenylxanthhydrol, welches durch vorsichtiges Schmelzen mit Antimonchlorid entmethyliert wurde. Wir ließen nun Phenylmagnesiumbromid auf freies Euxanthon einwirken. Da wir zu einem Körper gelangten, der mit dem Entmethylierungsprodukt v. Baeyers identisch war, so hatte das Euxanthon abermals auch diesem Reagens gegenüber in seiner normalen Form reagiert, und es ist daher die Frage nach der Ursache der Farbe des Euxanthons noch immer offen.

Wir möchten beiläufig erwähnen, daß noch eine zweite Möglichkeit der Umlagerung beim Euxanthon gegeben wäre, entsprechend der Formel

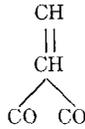


¹ B., 15, 1678 (1882).

² Zerner, M. 31, 797 (1910).

³ Ann. 372, 148 (1910); Aickelin, Inauguraldissertation, München 1908.

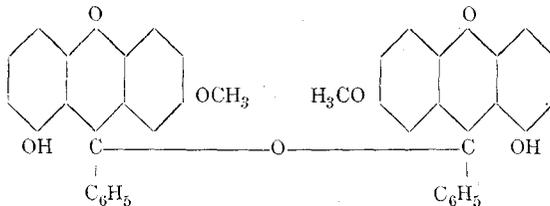
Man würde so zu einem Körper mit der Gruppe



gelangen, der insbesondere mit Rücksicht auf die enge Gruppierung des Moleküls farbig sein könnte. Allein wir konnten die der Carbonylgruppe benachbarte Methylengruppe nicht nachweisen.

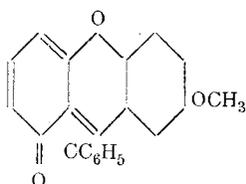
Kondensation mit Benzaldehyd fand in alkalischer Lösung weder bei Zimmertemperatur, noch bei 50° statt. Daß ein Oxim in alkalischer Lösung nicht entsteht, ist schon von Spiegler¹ gezeigt worden. Aber auch in Eisessig-Salzsäure konnten wir mit Amylnitrit weder zu einem Oxim, noch zu einem Isonitrosoderivat gelangen, erhielten vielmehr unverändertes Euxanthon zurück.

Die Produkte, welche man durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid und auch anderen Grignard'schen Verbindungen auf Euxanthon erhält, spalten spontan, wie schon v. Baeyer festgestellt hat, intramolekular Wasser ab und gehen in farbige, chinoide Produkte über. Ähnliche Erscheinungen sind auch von anderen Autoren an den oben erwähnten Körpern nahestehenden Oxytriphenylcarbinolderivaten konstatiert worden. Wir sind dieser Wasserabspaltung, und zwar insbesondere bei dem Produkt aus dem gelben 7-Methyläther des Euxanths und Phenylmagnesiumbromid, näher getreten und haben zunächst das vakuumtrockene Produkt eingehender untersucht. Es entspricht nach Hydroxylzahl, empirischer Zusammensetzung und Molekulargewicht einem Körper, welcher auf 2 Mole 1 H₂O verloren hat und wir würden in Anbetracht der geringen Farbe dieses Produktes geneigt sein, ihm eine oxydartige Konstitution zu erteilen.

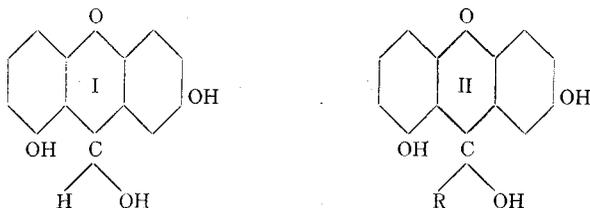


¹ B. 17, 807 (1884).

Durch Erhitzen gelangt man zu einer Substanz, die noch mehr Wasser abgespalten hat, und zwar auf 1 Mol 1 H₂O, und tiefblau gefärbt ist. Sie stellt zweifellos ein Orthochinoid etwa von nachstehender Struktur dar, besitzt jedoch annähernd das vierfache Molekulargewicht.



Während also das benachbarte Hydroxyl mit dem am Zentralkohlenstoff des Triphenylcarbinols sitzenden Hydroxyl Wasser abspaltet, liefert der 1-Methyläther das normale, farblose, kristallisierte Karbinol. Auch bei der Reduktion, mit der wir uns ein wenig beschäftigt haben, begegnet man der gleichen Erscheinung. Wie man auf den ersten Blick sieht, muß Reduktion (I) und »Grignardierung« (II) zu ganz analogen Körpern führen.



Auch hier lieferte das unmethylierte Euxanthon und der 7-Methyläther gefärbte Produkte, die durch Wasserabspaltung aus dem ursprünglichen Reduktionsprodukt entstanden sind und im lufttrockenen Zustand etwa der Zusammensetzung 2 Mole-1 H₂O entsprechen. Zu diesem Resultat sind beim Euxanthon auch schon Salzmann und Wichelhaus¹ und Mann und Tollens² gelangt. Hingegen liefert der Dimethyläther das normale Reduktionsprodukt, ebenso zweifellos auch der 1-Methyläther. Leider läßt sich letzterer nicht glatt und quantitativ reduzieren und es war uns mangels an Material nicht

¹ B. 10, 1398 (1877).

² Ann. 290, 159 (1896).

möglich, das Reduktionsprodukt von unverändertem Äther zu trennen. Er gibt jedoch zweifellos ein ungefärbtes Produkt, so daß also auch in diesem Fall Wasserabspaltung bestimmt nicht eingetreten ist.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Euxanthon. 4 g getrocknetes Euxanthon werden in zirka $1\frac{1}{4}$ l Benzol gelöst und ohne weitere Vorsichtsmaßregel zu einer aus 2.5 g Magnesium (etwa der doppelten theoretischen Menge), 20 g Brombenzol, etwas Jod und wenig Äther bereiteten Grignardlösung zufließen gelassen. Es tritt heftige Reaktion ein und an den Wänden scheidet sich alsbald ein grüner Niederschlag ab. Es wird noch 5 bis 6 Stunden auf dem Wasserbad gekocht und nach dem Erkalten in üblicher Weise, jedoch ohne Kühlung, mit verdünnter Essigsäure zersetzt. Die benzolische Schicht, die zunächst tiefblau gefärbt ist (wohl infolge der durch die Zersetzung der Magnesiumverbindung hervorgerufenen Erwärmung) und dann spontan (durch Abkühlung) gelbgrün wird, wird zur Entfernung von Essigsäure noch zweimal mit Wasser gewaschen und dann mit Chlorcalcium getrocknet. Dann wird ein großer Teil des Benzols abdestilliert (in der Wärme erscheint die blaue Farbe wieder) und schließlich zur Entfernung des Diphenyls im Wasserdampf destilliert. Da hierbei das zurückbleibende Produkt zu Klumpen erstarrt, ist es vorteilhaft, immer wieder etwas Benzol zur Lösung hinzuzufügen, um alles Diphenyl zu entfernen. Ist das geschehen, so wird der Kolbenrückstand gepulvert. Ausbeute 4 g.

Der feingepulverte Körper ist hellgrün gefärbt und wird beim Erhitzen dunkler, über grün blauschwarz; er löst sich in Benzol mit blauer Farbe (nur in sehr verdünnten Lösungen gelbgrün), ebenso in Aceton, Pyridin, Äther und anderen organischen Lösungsmitteln, nur in Petroläther ist er ganz unlöslich. Ihn krystallisiert zu erhalten, ist uns auf keine Weise gelungen. Er schmilzt (Bloc Maquenne) bei zirka 260° (Aickelin 265°). In Kalilauge löst er sich mit rasch vergänglicher, grüner Farbe

und wird aus der dauernd gelben Lösung durch verdünnte Säuren flockig gefällt. Die Lösung zeigt hierbei die schön violettrote Farbe der Xanthyliumsalze, die erst bei außerordentlich starker Verdünnung verschwindet.

Zur Analyse wurde ein Präparat verwendet, das in Kalilauge gelöst, mit verdünnter Essigsäure gefällt und bei 120° getrocknet war.

- I. 0·1227 g Substanz gaben 0·0503 g Wasser und 0·3559 g Kohlensäure.
 II. 0·2052 g Substanz gaben nach Zerewitinoff 17·4 cm³ Methan (28°, 746 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{19}H_{12}O_3$
C	79·11	—	79·14
H	4·59	—	4·20
OH.....	—	5·64	5·90

Leitet man in die benzolische Lösung des Dioxyphenylxanthidrols einen langsamen Strom von Salzsäure, so fällt ein krystallinischer, grüner Niederschlag mit blauvioletterm Stich, der mit Äther gewaschen und über Natronkalk im Vakuum getrocknet wird.

0·1780 g Substanz gaben 0·0620 g Wasser und 0·4590 g Kohlensäure.

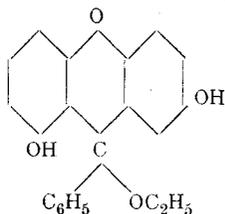
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{19}H_{13}O_3Cl$
C	70·33	70·27
H	3·90	4·00

Wie aus der erwähnten Beschreibung ersichtlich ist, sind der von Aickelin¹ durch Entmethylieren des Dimethoxyphenylxanthidrols und der von uns aus Phenylmagnesiumbromid und Euxanthon erhaltene Körper sowie die zugehörigen Chlorhydrate außerordentlich ähnlich und ihre Identität höchstwahrscheinlich. Zur völligen Sicherstellung derselben haben

¹ Loc. cit.

wir aus dem eben beschriebenen Chlorhydrat des Dioxyphenylxanththydrols nach der Vorschrift von Aickelin den Äthyläther



hergestellt. Die Erscheinungen bei dieser Reaktion waren völlig die von Aickelin beschriebenen und das Reaktionsprodukt schmolz nach vorheriger Blaufärbung unter Aufschäumen bei 115 bis 116° (Aickelin 118 bis 120°). Es kann also an der Identität kein Zweifel bestehen.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf die beiden Methyläther des Euxanthons. Das 7-Methoxy-1-Oxyphenylxanththydrol wird in ganz analoger Weise wie der methyloffreie Körper gewonnen. Fällt man die ätherische oder benzolische Lösung mit Petroläther und entfernt die allerersten Fällungen, so erhält man einen zwar nicht krystallinischen, aber gut filtrierbaren, in allen organischen Solventien, ausgenommen Ligroin, sehr leicht löslichen, hellgrünen Niederschlag. Beim Erwärmen färbt er sich über grün, lichtblau bis dunkelblau; Lösungen der Substanz sind in der Kälte hellblau und färben sich beim Erwärmen dunkel.

Eine Probe dieser Substanz, welche aus benzolischer Lösung durch Petroläther gefällt und im Vakuum getrocknet war, lieferte folgende analytischen Werte:

- I. 6·095 mg Substanz gaben nach Pregl 2·76 mg Wasser und 17·29 mg Kohlensäure.
- II. 0·2279 g Substanz gaben nach Zerewitinoff 18 cm³ Methan (21°, 744·5 mm).
- III. 0·1994 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1490 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für C ₄₀ H ₃₀ O ₇
	I	II	III	
C	77·36	—	—	77·17
H	5·07	—	—	4·82
OH	—	5·37	—	5·62
O C H ₃	—	—	9·87	9·97

0·2484 g Substanz, gelöst in 17·8194 g Benzol, gaben eine Gefrierpunkts-
erniedrigung von 0·113°.

	Gefunden	Berechnet
Mol	620	622

Die Analyse zeigt klar, daß die vakuumtrockene Substanz, wie schon in der Einleitung gesagt wurde, auf 2 Mole 1 H₂O verloren hat. Es wurde auch noch von einer Substanz anderer Provenienz, dem direkten Rückstand der Wasserdampfdestillation nach Vertreibung des Diphenyls, nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum, eine Hydroxylbestimmung ausgeführt.

0·2493 g Substanz gaben nach Zerewitinoff 24·6 cm³ Methan (28°, 747 mm).

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₄₀ H ₃₀ O ₇
OH	6·58	5·62

Trocknet man diese Substanz bei 90° bis zur Gewichtskonstanz, wobei sie dunkelblau wird, so verliert sie noch Wasser und polymerisiert sich zugleich weiter. Es resultiert ein Körper, der auf 1 Mol 1 H₂O verloren hat.

8·77 mg Substanz gaben nach Pregl 4·02 mg Wasser und 25·305 mg Kohlen-
säure.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₂₀ H ₁₄ O ₃
C	78·69	79·46
H	5·13	4·64

Die Hydroxylbestimmung nach Zerewitinoff gab ein negatives Resultat.

0·1046 g in 17·4724 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·026°.

	Gefunden
Mol	1152

Wenn wir auch dieser Molekulargewichtsbestimmung kein allzu großes Gewicht beilegen wollen, so beweist sie doch, daß weitere Polymerisation eingetreten ist.

Wesentlich verschieden von dem eben beschriebenen Körper verhält sich das aus dem weißen Euxanthonmethyläther und Phenylmagnesiumbromid erhaltene 1-Methoxy-7-Oxyphenyl-xanthydro. Zur Darstellung wurde in diesem Falle der feingepulverte Äther direkt in die mit Benzol versetzte Grignardlösung eingetragen. Nach dem Zersetzen mit verdünnter Essigsäure und Destillation im Dampfstrom wird das Reaktionsprodukt aus Benzol umkristallisiert. Man erhält farblose rhombische Tafeln, die bei 179° unter Zersetzung schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit tiefroter Farbe. Auf Wasserzusatz entsteht zwar rasch eine Trübung, jedoch verschwindet die Farbe erst bei außerordentlich großer Verdünnung.

Die Ausbeute ist gut, nur bleibt ein Teil des Äthers wegen seiner Schwerlöslichkeit unangegriffen, kann jedoch leicht durch Filtration zurückgewonnen werden.

I. 8.34 mg Substanz gaben bei 100° getrocknet nach Pregl 3.45 mg Wasser und 22.87 mg Kohlensäure.

II. 0.0803 g Substanz gaben bei 100° getrocknet nach Zerewitinoff 13.2 cm^3 Methan (26° , 739.5 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{20}H_{16}O_4$
C	74.79	—	75.00
H	4.63	—	5.00
OH.....	—	10.92	10.62

Es hat sich also in diesem Fall das normale Karbinol gebildet, welches keine Tendenz zur intramolekularen Wasserabspaltung zeigt.

Dioxymethylxanthydro. 3 g Euxanthon werden in benzolischer Lösung auf eine Grignardlösung aus 2 g Magnesium und 14 g Jodmethyl einwirken gelassen. Die Erscheinungen sind im wesentlichen dieselben wie bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid. Beim Versetzen mit Wasser erhält man eine Grün-, beim Versetzen mit Eisessig Rotfärbung, die auf Wasserzusatz verschwindet. Es wird mit verdünnter Essigsäure zersetzt und die gelbe Benzolschicht abgehoben, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und stark eingeengt. Dann wird mit Petroläther gefällt, wodurch man einen nahezu

farblosen, zwar amorphen, sich aber sehr rasch absetzenden Niederschlag erhält. (Ausbeute 2 g). Der Körper ist in konzentrierter Schwefelsäure mit tieferer Farbe löslich, ebenso, nur bedeutend schwerer, in konzentrierter Salzsäure, die Färbung verschwindet erst bei sehr starker Verdünnung. In konzentrierter Salpetersäure erhält man gleichfalls zunächst Rotfärbung, die jedoch momentan in Grün umschlägt und beim Verdünnen gelb wird. Sehr charakteristisch ist die Reaktion mit Eisessig. In der Kälte löst sich die Substanz darin mit hellgelber Farbe, beim Erwärmen wird die Lösung hellviolettrot mit prachtvoll grüner Fluoreszenz. Setzt man vorsichtig Wasser zu, so schlägt die Farbe in Weinrot um und wird zunächst bei weiterem Wasserzusatz immer intensiver. Fügt man noch mehr Wasser zu, so trübt sich die Lösung und die Farbe verschwindet. In verdünnter Kalilauge löst sich die Substanz mit hellgelber Farbe und wird durch Säuren daraus flockig gefällt. Auch in verdünnter Natriumcarbonatlösung ist der Körper beim Erwärmen etwas mit gelber Farbe löslich. In sämtlichen gangbaren organischen Lösungsmitteln löst sich die Substanz sehr leicht schon in der Kälte, nur in Petroläther ist sie unlöslich. Die alkoholisch-wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Krystallisiert konnte auch diese Substanz nicht erhalten werden.

Im Kapillarrohr erhitzt, sintert die Substanz unter Dunkel-färbung bei 83° und schmilzt bei 136° unter Zersetzung zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit. Zur Analyse wurde der Körper in Benzol gelöst, von wenig Ungelöstem filtriert, mit Petroläther gefällt und im Vakuum über Paraffin getrocknet. Diese Substanz hat auf 2 Mole 1 H₂O abgespalten, scheint jedoch noch 1 Mol »Krystallbenzol« festzuhalten.

I. 0·1615 g Substanz gaben 0·0707 g Wasser und 0·4377 g Kohlensäure.

II. 0·1704 g Substanz gaben nach Zerewitinoff 28·5 cm³ Methan (19·5°, 749 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für <u>C₂₈H₂₂O₇ + C₆H₆</u>
	I	II	
C	73·91	—	74·45
H	4·86	—	5·11
OH	—	11·50	12·40

Das zugehörige Chlorhydrat wird durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung des Karbinols in schönen, dunkelroten Krystallen mit blauem Reflex erhalten. Dieselben sintern bei 193° und schmelzen bei 195 bis 197° unter Zersetzung zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

I. 0·1565 g Substanz bei 90° getrocknet, gaben 0·0646 g Wasser und 0·3699 g Kohlensäure.

II. 0·1667 g Substanz bei 90° getrocknet, gaben 0·0620 g Wasser und 0·3941 g Kohlensäure.

III. 0·3185 g Substanz bei 90° getrocknet, gaben mit Kalk geglüht 0·1621 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3Cl$
	I	II	III	
C	64·46	64·47	—	64·00
H	4·62	4·14	—	4·19
Cl.....	—	—	12·60	13·50

Der etwas zu hohe Kohlenstoff- und etwas zu geringe Chlorgehalt erklärt sich wohl daraus, daß das ausfallende Chlorhydrat etwas unzersetztes Karbinol mitreißt und der Salzbildung entzieht.

Reduktion des Euxanths und seiner Methyläther. Die Reduktion des Euxanths mittels Natriumamalgam in wässriger Lösung wurde bereits von Salzmann und Wichelhaus¹ und von Mann und Tollens¹ untersucht und hiebei ein violetter, bloß in Alkohol und Chloroform löslicher Körper erhalten, von dem Salzmann und Wichelhaus sagen »sein Verhalten erinnert an Hydrochinon und die Bildung des Chinhydrons, das dem letzteren entsprechende Zwischenprodukt liegt offenbar in dem schwarz-violetten Körper vor, welcher durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft sich bildet«.

Wir haben ganz ähnliche Erscheinungen auch beim 7-Methyleuxanthon beobachtet. Auch hier entsteht ein schmutzig grau-violetter Niederschlag, der noch weniger praktikabel ist, als das Reduktionsprodukt des Euxanths. Wir glauben jedoch nicht, daß dieser Körper ein Oxydationsprodukt des primär entstehen-

¹ Loc. cit.

den Alkohols ist, denn sonst wäre kein Grund vorhanden, daß sich der Dimethyläther und insbesondere der 1-Methyläther des Euxanthons wesentlich anders verhält. Es handelt sich vielmehr um eine Wasserabspaltung aus der Gruppe CHOH des primär gebildeten Reduktionsproduktes mit dem benachbarten freien Hydroxyl.

Zur Reduktion des Dimethyläthers werden 2 g dieses Körpers in zirka 120 cm^3 50-prozentigem Alkohol gelöst und 140 g dreiprozentiges Natriumamalgam zugefügt. Nach halbstündigem Kochen auf dem Wasserbad ist die ursprünglich etwas gelbe Lösung vollkommen farblos. Es wird noch 50 g Natriumamalgam zugegeben, neuerlich 3 Stunden gekocht, dann vom Quecksilber abgegossen und mit viel Wasser nachgewaschen. Nach dem Erkalten hat sich ein Haufen von silberweißen Nadeln ausgeschieden, die zur weiteren Reinigung nach der Angabe von R. Meyer und Saul¹ für das Xanthidrol in Alkohol gelöst und in Wasser filtriert werden. Der Körper scheidet sich da zunächst ölig ab, erstarrt jedoch alsbald zu feinen, langen Nadeln. Schmelzpunkt 74 bis 76°. Die Substanz ist in den gangbaren organischen Solventien, ausgenommen Äther und Petroläther, leicht löslich. Mit Mineralsäuren gibt sie eine schöne blutrote Färbung, auch mit Eisessig.

Die Analyse der über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Substanz gab folgende Werte:

I. 0.1423 g Substanz gaben 0.0692 g Wasser und 0.3645 g Kohlensäure.

II. 0.1817 g Substanz gaben nach Zerewitinoff 20.2 cm^3 Methan (28°, 745 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$
	I	II	
C	69.86	—	69.77
H	5.44	—	5.43
O H	—	7.39	6.59

Bei der auf analoge Weise in alkoholisch-wässriger Lösung durchgeführten Reduktion des weißen 1-Methyläthers des Euxanthons (hier muß natürlich zur Fällung des Reduktions-

¹ B. 26, 1276 (1893).

produktes angesäuert werden, wobei Rotfärbung eintritt) erhielten wir ein Gemisch von unreduziertem und reduziertem Produkt, wie der unscharfe Schmelzpunkt (sintert 150° , schmilzt 225 bis 230° , es tritt beim Erhitzen im Kapillarrohr wohl auch Reoxydation ein) und die analytischen Daten zeigen. Insbesondere ergab die Hydroxylbestimmung nach Zerewitinoff 9.45% , während sich für das Ausgangsprodukt 7.00% und für das vollkommen reduzierte Produkt 13.93% berechnet. Eine abermalige Reduktion des zuerst erhaltenen Produktes führte nicht weiter und wir hatten leider zu wenig Material, um eine Trennung durchzuführen. Es ist jedoch gewiß, daß in diesem Fall kein gefärbtes Reduktionsprodukt entsteht, daß also auch hier, weil nur das metaständige Hydroxyl frei ist, die Tendenz zur Wasserabspaltung nicht mehr besteht.
