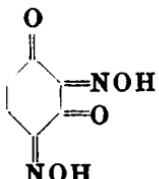


des Dinitrosoresorcins, die ich nun vorschlagen möchte, müsste also folgendermassen geschrieben werden:



Zum Schluss sei noch darauf hingewiesen, dass die Structurformel mit benachbarter Stellung der Substituenten auch dem Phenyldisazoresorcins zukommt, welches als Nebenproduct bei der Darstellung des Phenylazoresorcins, durch den Eintritt zweier Azogruppen in ein Resorcinmolekül, entsteht. Dieses Phenyldisazoresorcin giebt nämlich, wie Liebermann und ich¹⁾ seinerzeit gezeigt haben, bei der Reduction dasselbe Diamidoresorcin, welches von Fitz²⁾ aus dem Dinitrosoresorcin erhalten wurde.

Mülhausen i./E., École de Chimie.

640. St. v. Kostanecki: Synthesen von Anthracumarinen mittelst Zimmtsäure und *m*-Oxybenzoësäuren.

(Eingegangen am 15. November.)

Trotzdem die aromatischen Oxsäuren sehr oft als Spaltungsproducte der Pflanzenstoffe erhalten wurden, haben sie doch zum Aufbau der in der Natur vorkommenden Substanzen nur in wenigen Fällen Verwendung gefunden. Man kann aber bestimmt erwarten, dass durch Condensation dieser Säuren sich noch mancher synthetische Erfolg erreichen lassen wird; dafür spricht die grosse Aehnlichkeit der bei den bekannten Condensationsarten erhaltenen Producte mit einigen aus dem Pflanzenreiche stammenden Substanzen. Es erscheint deshalb der Mühe werth, diejenigen Condensationen, die bisher kennen gelernt worden sind, auf's eingehendste zu untersuchen, um möglicherweise durch ihre genaue Erforschung und passende Erweiterung, wie dies

¹⁾ Diese Berichte XVII, 876.

²⁾ Diese Berichte VIII, 631.

z. B. bei der von Noah¹⁾ ausgeführten Synthese des Xanthopurpurins geschehen ist, zu der Synthese einiger Pflanzensubstanzen zu gelangen.

Seit längerer Zeit mit dem Studium einiger Condensationsarten beschäftigt, habe ich Gelegenheit gehabt, die Erfahrung zu machen, dass bei der Condensation von Oxysäuren die Anwesenheit einer, resp. mehrerer Hydroxylgruppen und ihre Stellung in Bezug auf ihre Carboxylgruppe für den Verlauf der Reaction massgebend sind. So wurde von Bistrzycki und mir²⁾ die Condensationsfähigkeit einiger aromatischen Oxysäuren zu Ketonoxyden als eine Eigenthümlichkeit der Salicylsäuren erkannt. Liebermann und ich³⁾ haben ferner gezeigt, dass nur diejenigen Oxybenzoësäuren Oxyanthrachinone zu liefern im Stande sind, welche wenigstens ein Hydroxyl in der *m*-Stellung zum Carboxyl enthalten.

Die *m*-Oxybenzoësäuren zeigen eine so grosse Neigung Anthrachinonderivate zu bilden, dass sie sich sogar auch mit Benzoësäure⁴⁾ und ihren Homologen⁵⁾ paaren lassen, indem nur in einem Kerne hydroxylirte Oxyanthrachinone entstehen.

Es war deshalb interessant zu untersuchen, ob diese Eigenschaft der *m*-Oxybenzoësäuren auch bei der vor Kurzem von Jacobsen und Julius⁶⁾ aufgefundenen Condensationsart zu Tage tritt, die zur Entdeckung eines neuen Farbstoffs, des Styrogallols, geführt hat. Die genannten Herren haben nämlich durch Erwärmen von Gallussäure und Zimmtsäure mit concentrirter Schwefelsäure ein Condensationsproduct erhalten, dessen Eigenschaften mir seine nahe Verwandtschaft mit den Anthracenfarbstoffen als unzweifelhaft erscheinen liessen. Es war also zu erwarten, dass diese Reaction sich wohl etwas erweitern lassen, und dass auch andere *m*-Oxybenzoësäuren ähnliche Körper liefern würden.

Die angestellten Versuche haben diese Vermuthung vollständig bestätigt: sowohl die symmetrische Dioxybenzoësäure als auch die *m*-Oxybenzoësäure condensiren sich leicht mit Zimmtsäure und geben Körper, die als Analoga des Styrogallols zu betrachten sind.

Einige Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen deuteten so bestimmt auf die Constitution der letzteren, dass deren näheres Studium vielen Erfolg versprach. Ich wandte mich daher an die HH. Jacobsen und Julius mit der Anfrage, ob eine diesbezügliche Untersuchung

¹⁾ Diese Berichte XIX, 332.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1983.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 2138.

⁴⁾ Liebermann und Kostanecki, diese Berichte XIX, 329.

⁵⁾ Cahn, diese Berichte XIX, 2333.

⁶⁾ Patentanmeldung.

ihre Arbeit über das Styrogallol stören würde. Die genannten Herren haben daraufhin mit der grössten Zuvorkommenheit geantwortet, indem sie mir die wissenschaftliche Bearbeitung des Styrogallols vollständig überliessen.

Die Condensation der *m*-Oxybenzoësäuren mit der Zimmtsäure verläuft unter ähnlichen Erscheinungen, wie die entsprechende Reaction bei Anwendung der Benzoësäure. Ein Unterschied ist nur in der starken Entwicklung der schwefligen Säure bei der erstenen Reaction zu bemerken. Es erschien zuerst nicht unmöglich, dass eine theilweise Oxydation der Seitenkette der Zimmtsäure diese Erscheinung verursache. Die Analyse stellte jedoch bald fest, dass alle Kohlenstoffatome der Componenten in dem Condensationsprodukte vorhanden sind. Gleichzeitig gab sie die Erklärung für das Auftreten der schwefligen Säure, indem der niedere Wasserstoffgehalt des Condensationsproduktes auf eine während der Reaction erfolgte Eliminirung von Wasserstoff hindeutete.

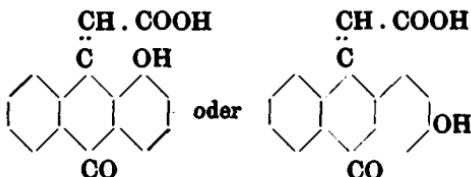
Die Reaction zwischen einer *m*-Oxybenzoësäure und der Zimmtsäure kann durch folgendes allgemeine Schema wiedergegeben werden:



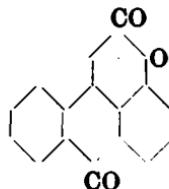
Diese Condensationen verlaufen ungemein glatt und bei weit niedrigerer Temperatur als die Condensationen mit Benzoësäure. Die Condensationsfähigkeit steigt, wenn zwei Hydroxylgruppen in der *m*-Stellung vorhanden sind, da die symmetrische Dioxybenzoësäure und die Gallussäure sich leichter als die *m*-Oxybenzoësäure condensiren. Aber auch bei der letztgenannten Säure findet die Reaction schon auf dem Wasserbade statt, während die entsprechende Bildung der Oxyanthrachinone erst zwischen 180—200° erfolgt.

Was die Constitution dieser Verbindungen anbetrifft, so ist sie durch das aus der *m*-Oxybenzoësäure erhaltene Condensationsprodukt mit einem Schlage aufgeklärt. Während nämlich die symmetrische Dioxybenzoësäure und die Gallussäure in Alkali lösliche Producte lieferten, war das erstgenannte Condensationsprodukt in Alkali unlöslich. Es musste also nothwendigerweise das Hydroxyl der *m*-Oxybenzoësäure an der Reaction mit betheiligt gewesen sein, und diese Thatsache in Verbindung mit dem allgemeinen Charakter dieses Körpers erlaubt, sich eine Vorstellung über seine Constitution zu machen. Es wurde nämlich schon oben betont, dass alle diese Condensationsprodukte sich äusserst ähnlich den Anthrachinonderivaten verhalten, so dass sie nach ihren Eigenschaften wohl substituirte Anthrachinonderivate sein könnten. Die Bildung eines Anthracenkernes aus den beiden Componenten unter Verlust von Wasser und Wasserstoff kann aber ungezwungen nur dadurch zu Stande

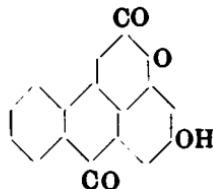
kommen, dass das Kohlenstoffatom des Carboxyls der *m*-Oxybenzoësäure und das am Benzolkerne befindliche Kohlenstoffatom der Seitenkette der Zimmtsäure die beiden mittleren Kohlenstoffatome des neu entstandenen Anthracenkernes bilden. Bei der *m*-Oxybenzoësäure kann die Ringbildung auf zweifache Weise geschehen:



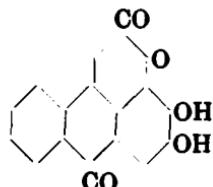
Der Austritt des noch fehlenden zweiten Moleküls Wasser lässt sich dann in Folge der Alkaliunlöslichkeit des Condensationsproductes sehr gut erklären, wenn man annimmt, dass die Reaction im Sinne des ersten Schemas stattfindet und dass nun unter Lactonbildung eine zweite Ringschließung erfolgt:



Das Product aus der *m*-Oxybenzoësäure und Zimmtsäure wäre alsdann als Anthracumarin zu betrachten, dasjenige aus der symmetrischen Dioxybenzoësäure



könnte *m*-Oxyanthracumarin oder Anthraumbelliferon genannt werden, das »Styrogallol« endlich würde *o*-Dioxyanthracumarin



vorstellen und könnte als Anthradaphnetin angesehen werden. Die

bisher studirten Eigenschaften dieser Verbindungen stimmen mit der obigen Auffassung gut überein. Das ist auch der Grund, weshalb ich schon jetzt diese Mittheilung mache, trotzdem die Untersuchung dieser interessanten Körper noch nicht vollständig abgeschlossen ist.

Anthracumarin, $C_{16}H_8O_3$.

Moleculare Mengen von *m*-Oxybenzoësäure und Zimmtsäure werden mit überschüssiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Trotzdem die Condensation bei dieser Temperatur nur langsam von statthen geht, ist es doch unzweckmässig, eine höhere Temperatur anzuwenden. Um die Reaction jedoch etwas energischer zu machen, empfiehlt es sich, einige Tropfen rauchender Schwefelsäure zuzusetzen. Von Zeit zu Zeit nimmt man Proben heraus, bringt sie in's Wasser und setzt Ammoniak hinzu. Die Menge des in Ammoniak unlöslichen Theiles erlaubt zu beurtheilen, wie weit die Reaction vorgeschritten ist. Sobald jene nicht mehr zunimmt, was gewöhnlich nach einigen Stunden der Fall ist, lässt man die Schwefelsäurelösung erkalten und giesst sie alsdann in verdünntes Ammoniak. Das ausgeschiedene braune Rohproduct wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Benzol extrahirt. Das nach dem Abdestilliren des Benzols zurückbleibende Anthracumarin ist etwas röthlich gefärbt. Durch Sublimiren oder durch mehrmaliges Umkristallisiren aus Eisessig kann es vollständig gereinigt werden.

Beide so gereinigte Präparate wurden analysirt. Das durchsublimirte Anthracumarin wurde zur Analyse noch aus Eisessig umkristallisiert. (Analyse I.)

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_8O_3$
	I.	II.	
C	77.29	76.88	77.42 pCt.
H	3.53	3.49	3.22 »

Das Anthracumarin krystallisiert aus Eisessig in gelblichen Nadeln, die dem Anthrachinon sehr ähnlich aussehen und bei 260° schmelzen. Bei vorsichtigem Sublimiren werden grosse, glänzende, gelbe Nadeln erhalten. Das Anthracumarin löst sich leicht in heissem Eisessig und in Benzol, dagegen nur sehr wenig in Alkohol. Wenn es rein ist, zeigt es in alkoholischer Lösung eine schöne, dem Eosin ähnliche Fluorescenz. In kaltem Alkali ist es unlöslich, beim Kochen jedoch wird es mit goldgelber Farbe und stark grüner Fluorescenz, wahrscheinlich unter Bildung der entsprechenden Cumarsäure, gelöst. Auch eine Lösung von Barythydrat löst es beim Kochen auf. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb und besitzt grüne Fluorescenz.

m-Oxyanthracumarin, $C_{16}H_8O_4$.

Symmetrische Dioxybenzoësäure (1 Mol.) und Zimmtsäure (1 Mol.) condensiren sich bei Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure mit der grössten Leichtigkeit. Es genügt, das Gemisch auf 60° auf dem Wasserbade zu erwärmen. Schweflige Säure entweicht hierbei, wie überhaupt bei der Darstellung aller Anthracumarine, in bedeutenden Quantitäten. Nach 2—3 Stunden wird die Lösung in Wasser gegossen, wobei sich grün gefärbte Flocken ausscheiden. Dieselben werden auf einem Filtertuch gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an Rohproduct lässt nichts zu wünschen übrig. Die Reinigung bietet beim Arbeiten im Kleinen keine Schwierigkeit, bei grösseren Quantitäten wird sie jedoch wegen der Schwierlichkeit des *m*-Oxyanthracumars weniger bequem. Man kann das Rohproduct entweder mehrere Male aus Eisessig unter Zusatz von Thierkohle krystallisiren, oder einfacher es einmal durchsublimiren. Zur Analyse wurde es sublimirt und alsdann aus kochendem Eisessig umkrystallisirt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8O_4$
C	72.22	72.72 pCt.
H	3.13	3.03 »

Das *m*-Oxyanthracumarin sublimirt in hellgelben Nadeln, krystallisirt aus Eisessig in gelben, voluminösen Nadelchen, die bei 325° schmelzen und in allen übrigen Lösungsmitteln unlöslich oder schwer löslich sind. In Alkalien und in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rothgelber Farbe auf. Kaltes Barytwasser nimmt es leicht auf. Beim Kochen fällt jedoch ein unlösliches rothes Baryumsalz aus, das beim Zerlegen mit Säuren einen neuen, noch nicht näher untersuchten Körper liefert. Es ist wahrscheinlich, dass hierbei der Cumarinring gesprengt wird und dann ein mehrbasisches Baryumsalz entsteht.

Acetyl-m-Oxyanthracumarin, $C_{16}H_7O_4(C_2H_3O)$. Das *m*-Oxyanthracumarin gab beim kurzen Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Monoacetylproduct, das aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Es bildete blossgelbe, verfilzte Nadeln, die bei 255° schmolzen und bei der Analyse die dem Monoacetyl-*m*-Oxyanthracumarin entsprechende Zusammensetzung zeigten.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{10}O_5$
C	70.29	70.58 pCt.
H	3.47	3.26 »

o-Dioxyanthracumarin (Styrogallol), $C_{16}H_8O_5$.

Die Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers wurden bereits von seinen Entdeckern beschrieben¹⁾. Für die Analyse wurde es ebenso wie das *m*-Oxyanthracumarin gereinigt. Die erhaltenen Resultate stimmen mit den für ein *o*-Dioxyanthracumarin berechneten Zahlen genügend überein.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8O_5$
C	68.00	68.57 pCt.
H	3.09	2.85 >

Jacobsen und Julius haben bei der Analyse des Styrogallols für Kohlenstoff 68.16 pCt. und für Wasserstoff 3.50 pCt. erhalten. Der von ihnen gefundene Kohlenstoffgehalt kommt also der Theorie noch näher, als derjenige, den ich als Beleg für die Formel $C_{16}H_8O_5$ anführe. Die etwas zu hohen Wasserstoffzahlen, die übrigens bei einem so schwer verbrennlichen Körper wohl erklärlieh sind, waren wahrscheinlich der Grund, weshalb sie für das Styrogallol eine um zwei Wasserstoffatome reichere Formel, $C_{16}H_{10}O_5$, annahmen.

Diacetylstyrogallol, $C_{16}H_6O_5(C_2H_5O)_2$. Diese Verbindung wurde durch einige Minuten langes Kochen des Styrogallols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten. Es bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, sehr wenig gelb gefärbte Nadelchen, die bei 260° schmelzen.

Das Acetylstyrogallol wurde auch bereits von Jacobsen und Julius erhalten. Da seine Zusammensetzung von diesen Forschern nicht eingehender studirt worden ist, so habe ich es der Analyse unterworfen. Das Resultat derselben ergab, dass im Styrogallol nur zwei Hydroxyle durch Acetylgruppen ersetzbar sind.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{12}O_7$
C	65.64	65.93 pCt.
H	3.43	3.29 >

Durch die Thatsache, dass beim Acetylieren des Styrogallols ein Diacetyl-, nicht ein Triacetyl-derivat entsteht, erhält die oben entwickelte Anschauung über die Constitution dieses Körpers eine gewichtige Stütze.

Das Styrogallol besitzt eine Eigenschaft, die aus theoretischen Gesichtspunkten besonderes Interesse verdient. Es färbt Beizen an, trotzdem die beiden Hydroxylgruppen nicht in der Alizarin-Stellung stehen.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2388.

Wie Liebermann und ich¹⁾ gezeigt haben, kommt die Eigenschaft des Färbens gebeizter Stoffe nur denjenigen von den bisher bekannten Oxyanthrachinonen zu, welche zwei Hydroxylgruppen in der Alizarinstellung besitzen. Es wurde aber schon damals der Möglichkeit gedacht, dass auch alle Oxyanthrachinone, welche zwei Hydro-

xyle in der $\beta\beta$ -Stellung  haben, ebenfalls Beizen anfärben könnten.

Experimentell konnte diese Frage nicht entschieden werden, da sowohl das fragliche Dioxyanthrachinon selbst, als auch seine Oxyderivate zu jener Zeit nicht bekannt waren. Sie wurde also als nicht controlirbar aus der von uns angestellten Betrachtung ausgeschlossen. Die Thatsache nun, dass das Styrogallol auf Beizen zieht, deutet entschieden darauf hin, dass Oxyanthrachinone, in denen zwei Hydroxyle in der $\beta\beta$ -Stellung vorhanden sind, ebenfalls beizenfärrende Eigenschaften zeigen müssen. Die von Liebermann und mir aufgestellte Theorie der Färbeeigenschaften der Oxyanthrachinone wäre also dahin zu modifizieren, dass dieselben beizenziehende Farbstoffe sind, sobald sie zwei Hydroxyle in der Orthostellung besitzen.

Dieser Befund hat einen wesentlichen Beitrag zur Aufstellung der allgemeinen Theorie über beizenfärrende, phenolartige Farbstoffe geliefert, die in einem Theile der folgenden Abhandlung niedergelegt ist.

Die oben festgestellte Constitution der Anthracumarine erweist, dass bei ihrer Bildung aus Zimmtsäure und *m*-Oxybenzoësäuren zwei Reactionen nebeneinander verlaufen, die sich gegenseitig zu unterstützen scheinen, indem durch das Wegoxydiren zweier Wasserstoffatome sowohl der Anthracenkern als auch der Cumarinring zu Stande kommt.

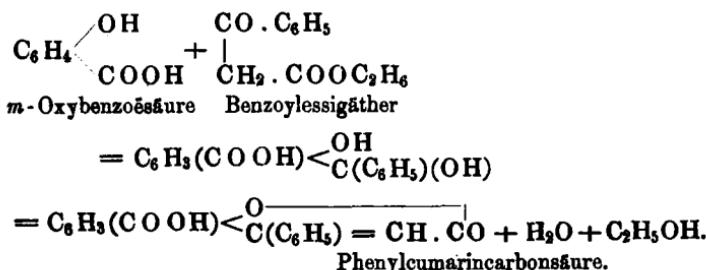
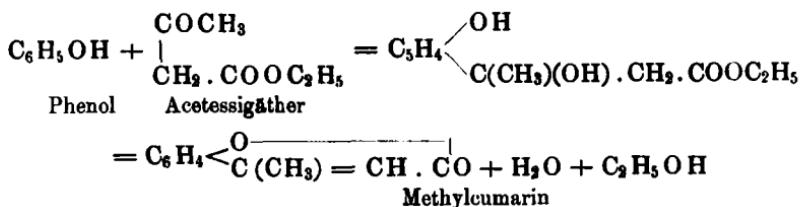
In der letzten Zeit wurden sowohl die Bildungen von Anthrachinonderivaten aus *m*-Oxybenzoësäuren²⁾ näher studirt, als auch schöne Methoden zur Erzeugung der Cumarine³⁾ publicirt. Wollte man auf Grund dieser Arbeiten zum Anthracumarin gelangen, so könnte Benzoylessigäther mit Oxybenzoësäure condensirt, einen solchen Körper liefern. Die Bildung des Cumarinringes würde dann vollständig analog erfolgen können der von v. Pechmann und Duis-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2138.

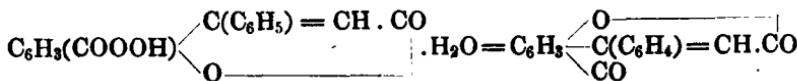
²⁾ Liebermann und Kostanecki, Ann. Chem. Pharm. 240, 245.

³⁾ v. Pechmann und Duisberg, diese Berichte XVI, 2119 und XVII, 929.

berg angegebenen Synthese von in der Seitenkette substituirten Cumarienen aus Acetessigäther und den Phenolen.



Die Carboxylgruppe der so entstandenen Phenylcumarincarbon-säure könnte dabei unter Wasseraustritt in die zweite Phenylgruppe eingreifen, wodurch das Anthracumarin gebildet würde.



Ein Versuch, den ich mit Benzoylessigäther und mit Gallussäure angestellt habe, hat jedoch den erwarteten Körper nicht geliefert. Es soll demnächst der Gang der Reaction bei der Condensation der Zimmtsäure mit *m*-Oxybenzoësäuren näher studirt werden, um zu erforschen, worin der Grund der so grossen Reactionsfähigkeit der Zimmtsäure besteht.

Mülhausen, i. E. École de chimie.