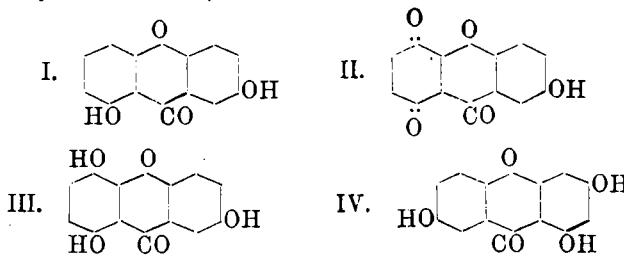


79. M. Nierenstein: Beitrag zur Kenntnis der Anthocyanine. III.¹⁾ Über ein anthocyanin-artiges Oxydationsprodukt des Euxanthons.

(Eingegangen am 10. Februar 1913.)

In der ersten Mitteilung erwähnte ich, daß das Euxanthon resp. 2,8-Dioxy-xanthon (I) ein rotes Oxydationsprodukt, das die Anthocyaninreaktion gibt, liefert. Die Reindarstellung des hierbei entstandenen 2-Oxy-[5,8-chino-xanthons] (II) war mit Schwierigkeiten verbunden, so daß seine nähere Beschreibung erst jetzt erfolgen kann.

Ähnlich den früher beschriebenen Oxydationsprodukten der Flavonreihe läßt sich das Chinon reduzieren, es entsteht so das 2,5,8-Trioxy-xanthon (III), ein Isomeres des Gentiseins resp. des 1,3,7-Trioxy-xanthons (IV).



2-Oxy-[5,8-chino-xanthon] (II).

5 g Euxanthin — aus Indischgelb durch Behandeln mit Salzsäure und Ammoniak gewonnen — werden in 150 ccm Eisessig gelöst und mit 10 g Chromsäure in 200 ccm Eisessig unter starker Kühlung zu je 10 ccm versetzt und auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach 5 Tagen wird mit 50 ccm Wasser versetzt. Das so erhaltene Produkt wiegt 4.2 g, was 78 % der Theorie entspricht. Es stellt so ein rotes, amorphes Pulver dar. Ein krystallisierendes Produkt erhält man erst durch Lösen in Alkali und sofortiges Fällen mit verdünnter Schwefelsäure. Der frisch gefällte Niederschlag löst sich leicht in viel Amylalkohol. Beim Einengen der Lösung scheidet sich das 2-Oxy-5,8-chino-xanthon in kleinen, schimmernden, tief rot gefärbten Nadeln, die nicht unter 360° schmelzen, aus. Das Krystallisierungsprodukt enthält Amylalkohol, von dem es sich durch Waschen mit heißem, absolutem Alkohol befreien läßt. In Alkali löst es sich mit blauer und in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe.

0.1622 g Sbst.: 0.3826 g CO₂, 0.0412 g H₂O.

C₁₂H₆O₅. Ber. C 64.46, H 2.47.

Gef. » 64.33, » 2.82.

¹⁾ B. 44, 3487 [1911]; 45, 499 [1912].

Versuche, das 2-Oxy-5,8-chino-xanthon zu acetylieren, benzoilyieren und alkylieren, sind fehlgeschlagen. Ähnlich unbefriedigend fiel die Alkalischmelze aus. Beim Nitrieren mittels verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade entstand wie beim Euxanthon Styphninsäure. Kleine Nadeln aus verdünntem Alkohol, die bei 172—173° schmolzen.

0.2984 g Sbst.: 45.6 ccm N (18°, 750 mm).

$C_6H_8O_8N_2$. Ber. N 17.14. Gef. N 17.36.

2.5.8-Trioxo-xanthon (III).

5 g 2-Oxy-5,8-chino-xanthon, in 100 ccm Essigsäureanhydrid suspendiert, werden am Rückflußkühler mit 50 g Zinkstaub 4—6 Stunden gekocht und heiß filtriert. Bei Zusatz von Wasser fällt das Acetylprodukt als weißes, amorphes Pulver aus. Aus diesem wird das Trioxo-xanthon durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen, hellgelben, seidenartigen Nadeln, die bei 160° 2 Mol. Wasser verlieren und bei 328—330° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und ist dagegen unlöslich in Aceton, Pyridin und Amylalkohol. In Alkali löst es sich mit gelber, in konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe. Mit Natrium amalgam behandelt, liefert es ähnlich dem Gentisin eine blutrote Färbung. Die alkoholische Lösung färbt auf gebeizte Baumwolle:

auf Chrom	gelb	auf Zinn	orange
» Tonerde	grün-gelb	» Eisen	schwarz

0.2246 g Sbst.: 0.0298 g H_2O .

$C_{18}H_8O_5 + 2H_2O$. Ber. H_2O 12.85. Gef. H_2O 13.26.

0.1948 g Sbst.: 0.4556 g CO_2 , 0.0642 g H_2O .

$C_{18}H_8O_5$. Ber. C 63.90, H 3.30.

Gef. » 63.79, » 3.66.

2.5.8-Triacetyl-xanthon. Kleine, schwach gelb gefärbte Nadeln aus Alkohol, die bei 226—230° schmelzen und schon bei 205—210° zu sintern beginnen.

0.2006 g Sbst.: 0.4548 g CO_2 , 0.0694 g H_2O .

$C_{19}H_{14}O_5$. Ber. C 61.60, H 3.80.

Gef. » 61.83, » 3.84.

2.5.8-Trimethoxy-xanthon. 1 g des Trioxo-xanthons wird in Äther suspendiert, mit Diazomethan im Überschuß behandelt. Kleine, schwach gelb gefärbte Nadeln aus Alkohol, die bei 194—195° schmelzen.

0.1228 g Sbst.: 0.3032 g CO_2 , 0.0564 g H_2O .

$C_{16}H_{14}O_5$. Ber. C 67.10, H 4.90.

Gef. » 67.36, » 5.10.