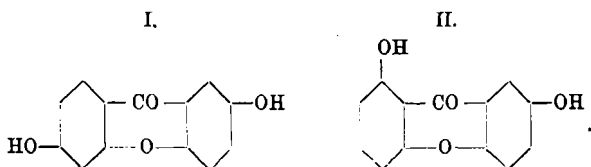


# Synthese des Euxanthons; von *Fritz Ullmann* und *Léon Panchaud*.

(Eingelaufen am 31. Mai 1906.)

Das von Stenhouse aus dem Jaune indien isolirte Euxanthon wurde zuerst von C. Graebe<sup>1)</sup> aus  $\beta$ -Resorcylsäure und Hydrochinoncarbonsäure synthetisch aufgebaut.

Einige Jahre später zeigten St. v. Kostanecki und B. Nessler<sup>2)</sup>, dass Euxanthon auch durch Paarung von Hydrochinoncarbonsäure und Resorcin entsteht. Nach dieser Bildungsweise kam neben der von Graebe aufgestellten Formel I auch noch Formel II für das Euxanthon in Betracht:



v. Kostanecki<sup>3)</sup> hatte nun des Weiteren bei seinen Untersuchungen über die verschiedenen Monoxyxanthone beobachtet, dass das Oxyxanthon von Michael<sup>4)</sup> sich zum Unterschiede von den drei anderen Oxyxanthonen nicht auf gewöhnliche Weise methylieren lässt. Durch Darstellung homologer Verbindungen von unzweifelhafter Constitution gelangte v. Kostanecki<sup>5)</sup> zur Ansicht, dass das Product von

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1405 (1889); diese *Annalen* **254**, 265 (1889).

<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3983 (1891).

<sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1648 (1892).

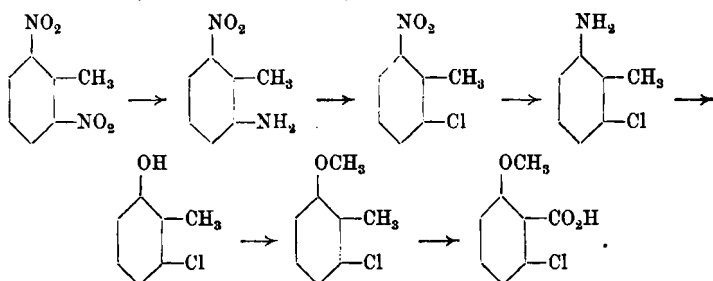
<sup>4)</sup> Amer. chem. Journ. **5**, 91 (1883).

<sup>5)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1648 (1892); **26**, 71 (1893).

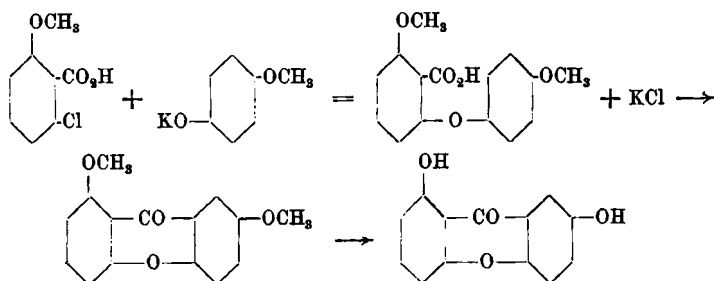
Michael als 1-Oxyxanthon aufzufassen ist. Da sich nun das Euxanthon bei der Methylierung dem 1-Oxyxanthon ähnlich verhält und leicht nur einen Monomethyläther liefert, so gewann die von v. Kostanecki vorgeschlagene Euxanthonformel eine gewichtige Stütze.

Es gelang uns nun, den Euxanthondimethyläther mittelst einfacher Reactionen aufzubauen und hierdurch den endgültigen Beweis zu liefern, dass die von v. Kostanecki vertretene Formel dem Euxanthon zukommt.

Wir gingen vom 2,6-Dinitrotoluol aus, verwandelten dieses mittelst einer Reihe von Reactionen in die 6-Chlor-2-methoxybenzoësäure, wie dies aus folgenden Formelbildern hervorgeht:



Durch Condensation dieser Säure mit dem Monomethyläther des Hydrochinons unter Zuhülfenahme von Kupfer als Katalysator<sup>6)</sup> erhält man die Dimethoxyphenylsalicylsäure, welche schliesslich mittelst Schwefelsäure in den Euxanthondimethyläther umgewandelt wird:



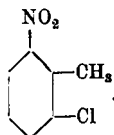
<sup>6)</sup> F. Ullmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 853 (1904); **38**, 2111 (1905); **38**, 2120 (1905).

Der Euxanthondimethyläther, sowie das durch Verseifen daraus gewonnene Euxanthon erwiesen sich in allen Eigenschaften völlig identisch mit den Substanzen, die aus Jaune indien<sup>7)</sup> erhalten waren.

Verwendet man an Stelle von Hydrochinonmonomethyläther Phenol zur Condensation mit der Chlormethoxybenzoëssäure, so gelangt man in sehr glatter Weise zu dem 1-Oxyxanthon, das Michael<sup>8)</sup> aus Resorcin und Salicylsäure dargestellt hat.

## Experimenteller Theil.

### *2-Chlor-6-nitrotoluol,*



Als Ausgangsmaterial für die Herstellung diente das 2,6-Dinitrotoluol, das erst durch partielle Reduction in Nitroaminotoluol und dann mittelst der Sandmeyer'schen Reaction in Chlornitrotoluol<sup>9)</sup> umgewandelt wurde. Man braucht hierfür nicht das Aminoderivat zu isoliren, sondern verfährt zweckmässig wie folgt:

20 g Dinitrotoluol werden in 80 ccm Alkohol gelöst und die heisse Flüssigkeit unter Schütteln rasch abgekühlt. Man fügt 13 ccm concentrirtes, wässriges Ammoniak hinzu und leitet unter zeitweisem Erhitzen so lange Schwefelwasserstoff ein, bis die Gewichtszunahme 11,2 g beträgt. Das Reductionsproduct wird nach dem Verjagen des Alkohols mit verdünnter Salz-

<sup>7)</sup> Herr Professor C. Graebe stellte uns die betreffenden Präparate freundlichst zur Verfügung, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken.

<sup>8)</sup> Amer. chem. Journ. **5**, 91 (1883).

<sup>9)</sup> Journ. chem. Soc. **59**, 1017 (1891); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1011 (1904).

säure (10 pC.) in der Siedehitze wiederholt ausgekocht. Die vereinigten Auszüge werden abgekühlt, wobei sich ein Theil des salzsauren Nitrotoluidins ausscheidet und bei 0° mit einer Normallösung von Natriumnitrit diazotirt. Es werden ungefähr 105 ccm verbraucht, die 16 g Nitrotoluidin (94 pC. der Theorie) entsprechen. Die Diazolösung giebt man nun langsam zur heissen Cuprochlorürlösung (27,2 g Kupferchlorid werden in 60 ccm roher Salzsäure und 20 ccm Wasser gelöst, 7,4 g Zinkstreifen hinzugefügt und bis zur Entfärbung gekocht) hinzu und treibt dann das gebildete Chlornitrotoluol mit Dampf ab. (Schmelzp. 37°; Ausbeute 15 g.) Als Destillationsrückstand hinterblieben ungefähr 0,4 g einer braunen, krystallinischen Substanz, die schon von F. Reverdin und P. Crépieux<sup>10)</sup> beobachtet worden ist. Sie schmilzt nach der Krystallisation aus Eisessig bei 198° und erwies sich als Dinitroazotoluol.

0,1028 g gaben 16,8 ccm Stickgas bei 12° und 719 mm Druck.

|   | Berechnet für        | Gefunden |
|---|----------------------|----------|
|   | $C_{14}H_{12}O_4N_4$ |          |
| N | 18,6                 | 18,3     |

Für die Reduction werden 10 g Chlornitrotoluol in eine warme Lösung von 45 g Stannochlorid in 45 ccm 37-procentige Salzsäure allmählich eingetragen, die erhaltene Lösung unter Kühlung in 33-procentige Natronlauge gegossen und das ausgeschiedene *2-Chlor-6-aminotoluol*<sup>11)</sup> ausgeäthert. Es wurden 8 g erhalten, was einer Ausbeute von 95 pC. der Theorie entspricht.

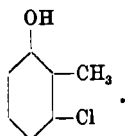
Das *Chlorhydrat* bildet perlmutterglänzende Tafeln, die in Wasser gut löslich sind.

0,1280 g gaben 0,2048 AgCl.

|    | Berechnet für   | Gefunden |
|----|-----------------|----------|
|    | $C_7H_9NCl.HCl$ |          |
| Cl | 39,6            | 39,9     |

<sup>10)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2500 (1900).

<sup>11)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2417 (1887) und **37**, 1019 (1904).

*2-Chlor-6-oxytoluol,*

Da die Literaturangabe<sup>12)</sup> für die Herstellung des Chlor-o-kresols allem Anschein nach durch Druckfehler entsteht ist, so geben wir im Folgenden eine Vorschrift, die uns gute Resultate lieferte.

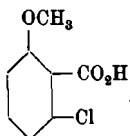
Man löst 10 g o-Chlortoluidin in einem Gemisch von 100 ccm Wasser und 9 g concentrirter Schwefelsäure auf und giesst die Lösung unter Rühren auf ein Gemenge von 150 g Eis und 10 g concentrirter Schwefelsäure. Das ausgeschiedene Sulfat wird beim Hinzufügen einer 4,8 g enthaltenden Nitritlösung rasch wieder aufgelöst. Die klare, keine freie salpetrige Säure mehr enthaltende Diazoniumlösung lässt man tropfenweise zu einem siedenden Gemisch von 40 ccm Wasser und 40 ccm Schwefelsäure derart hinzufliessen, dass das gebildete Chlorkresol sofort mit den Wasserdämpfen abdestillirt. Die im Ballon befindliche Flüssigkeitsmenge soll hierbei annähernd constant bleiben. Die letzten Mengen des Chlorkresols werden zum Schlusse noch mit Dampf abgetrieben und das Destillat ausgeäthert. Man erhält 7,5 g reines, bei 225° siedendes Chlorkresol vom Schmelzp. 86°.

Die Alkylierung erfolgt leicht durch Lösen des Chlorkresols (10 g) in 30 ccm 20-procentiger Natronlauge und Hinzugabe von 10 ccm Dimethylsulfat. Beim kräftigen Schütteln erwärmt sich die Masse und das gebildete Chlormethoxykresol wird nach einiger Zeit aus der alkalischen Lösung mit Dampf abgeblasen. Aus der zurückbleibenden Flüssigkeit wird durch Hinzugabe von Alkali und etwas Dimethylsulfat noch eine kleine Quantität Methyläther gewonnen. Das *2-Chlor-6-methoxytoluol*

<sup>12)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1049 (1904).

(9,5 g) siedet bei  $213,5^{\circ}$  und bildet eine farblose Flüssigkeit, die mit Alkohol und Aether mischbar ist.

*2-Chlor-6-methoxybenzoësäure,*



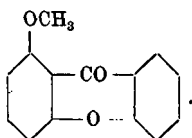
Für die Herstellung vorstehender Säure werden 10 g Chlormethoxykresol, 30 g Kaliumpermanganat und 1 Liter Wasser in einer kupfernen oder eisernen Blase während acht Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, wobei fast völlige Entfärbung eingetreten war. Nach dem Abtreiben der unverbrauchten Chlormethoxykresols (3,5 g) mit Dampf engt man die filtrirte Oxydationsflüssigkeit auf ungefähr 100 ccm ein. Durch Zusatz von Mineralsäure scheidet sich die gebildete Chlormethoxybenzoësäure in weissen Nadeln ab, die filtrirt und mit etwas Wasser gewaschen werden. Durch Concentration der Laugen gewinnt man noch eine kleine Menge Säure. Die Gesamtausbeute betrug 4,4 g, also 56 pC. des in Reaction getretenen Chlormethoxykresols.

0,2175 g gaben 0,1677 g AgCl.

|    | Berechnet für | Gefunden |
|----|---------------|----------|
|    | $C_8H_7O_3Cl$ |          |
| Cl | 19,03         | 19,08    |

Die Chlormethoxybenzoësäure schmilzt bei  $141^{\circ}$ , ist in kaltem Wasser wenig, gut darin in der Siedehitze löslich. Alkohol und Aether lösen die Säure leicht auf.

*1-Methoxyxanthon,*



Durch Condensation der Chlormethoxybenzoësäure mit Phenol entsteht die Methoxyphenyläthersalicylsäure, die man

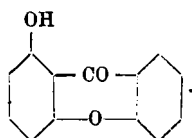
direct ohne weitere Reinigung durch Behandeln mit Schwefelsäure in Methoxyxanthon überführt.

In 10 ccm Methylalkohol werden 0,5 g Natrium (zwei Mol.) gelöst, 3,8 g Phenol, 1,9 g (ein Mol.) Chlormethoxybenzoësäure und 0,1 g Naturkupfer C hinzugefügt. Durch Erwärmen wird zuerst der Methylalkohol vertrieben und die breiige Masse wird unter Rühren im Oelbade auf 180—190° erhitzt. Die Schmelze färbt sich roth und die Umsetzung ist nach  $\frac{3}{4}$  Stunden beendet. Durch Lösen in verdünnter Sodalösung und Ausfällen der filtrirten Flüssigkeit mit Säuren erhält man die Methoxyphenyläthersalicylsäure als dunkel gefärbtes, mit Phenol vermisches Oel, das mit Aether extrahirt wird. Der nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wird mit 8 ccm concentrirter Schwefelsäure während 40 bis 50 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und das gebildete Methoxyxanthon durch Eiswasser ausgefällt. Das anfangs halbfeste, röthlich gefärbte Product wird beim Behandeln mit Ammoniak krystallinisch und fast farblos. Das Rohproduct (2 g) schmilzt bei 130°. Durch Lösen in Benzol oder Toluol und Ausspritzen mit Ligroïn erhält man es in Form schöner, sternförmig gruppirtter Nadeln, die bei 138° schmelzen. Sie sind gut löslich in Alkohol mit schwach blauer Fluorescenz, ferner in Eisessig und Benzol, wenig löst siedendes Ligroïn.

0,1307 g gaben 0,3556 CO<sub>2</sub> und 0,0524 H<sub>2</sub>O.

|   | Berechnet für                                  | Gefunden |
|---|--|----------|
|   | C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> |          |
| C | 74,3   | 74,1     |
| H | 4,4  | 4,5      |

*1-Oxyxanthon,*



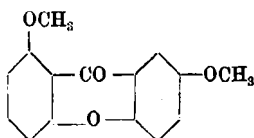
Löst man 2 g rohes Methoxyxanthon in 20 ccm tiophenfreiem Toluol auf und fügt 3 g wasserfreies Aluminiumchlorid hin-

zu, so tritt unter lebhafter Reaction Verseifung ein. Man erwärmt noch einige Zeit unter Rückfluss auf dem Wasserbade, wobei die ausgeschiedene gelbe Masse krystallinische Structur annimmt und zersetzt schliesslich den Rückstand mit Eis. Nachdem durch kurzes Aufkochen die letzten Spuren Toluol entfernt sind, hinterbleiben 1,5 g Oxyxanthon, das bei  $145^{\circ}$  schmilzt und völlig in Lauge löslich ist. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhält man es in langen, schwach gelben Nadeln, welche scharf bei  $147^{\circ}$  schmelzen. Der Schmelzpunkt ändert sich auch nicht beim Vermischen mit Oxyxanthon, das nach den Angaben von Michael aus Salicylsäure und Resorcin gewonnen wurde. Auch die übrigen Eigenschaften stimmen völlig mit denen des Michael'schen Productes überein.

0,1314 g gaben 0,3520  $\text{CO}_2$  und 0,0441  $\text{H}_2\text{O}$ .

|   | Berechnet                           | Gefunden |
|---|-------------------------------------|----------|
|   | $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_3$ |          |
| C | 73,6                                | 73,5     |
| H | 3,7                                 | 3,7      |

*Euxanthondimethyläther,*



Die Condensation von Chlormethoxybenzoesäure mit Hydrochinonmonomethyläther liefert geringe Ausbeuten. Als Nebenproduct entsteht hauptsächlich eine in Alkali unlösliche Substanz, die wahrscheinlich Dimethoxyphenyläther ist. Auf eine Isolirung und Reinigung der entstehenden Dimethoxyphenyläthersalicylsäure wurde auch hier verzichtet und das Rohproduct direct durch Behandeln mit Schwefelsäure in Dimethoxyxanthon verwandelt.

0,5 g Natrium werden in Methylalkohol gelöst, 0,05 g Naturkupfer C, 2,5 g Hydrochinonmonomethyläther und 1,9 g



Chlormethoxybenzoësäure hinzugefügt, wobei sich deren Natriumsalz theilweise wieder ausscheidet. Man erhitzt nun die Mischung im Oelbade, der Alkohol destillirt ab, die Masse backt zusammen, färbt sich bei 190° schwach braun, wird gegen 210° weich und die Temperatur steigt plötzlich rasch auf 240°. Hierbei wird die Schmelze violett, dünnflüssig, es entweichen lebhaft Gasblasen (Kohlensäure) und beim Abkühlen erstarrt die Masse. Man behandelt das Reactionsproduct mit verdünnter Sodalösung, zieht den unlöslichen, öligen Rückstand mit Aether aus und säuert die filtrirte braune, alkalische Lösung an. Hierbei scheidet sich ein dunkel gefärbtes Oel aus, das mit Aether extrahirt wird. Der nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand (1,3 g) wird mit 8 ccm concentrirter Schwefelsäure ungefähr 25 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die anfangs braune Lösung alsbald grüne Fluorescenz annimmt. Die saure Flüssigkeit wird nach dem Verdünnen mit Eis durch Ammoniak neutralisirt, wodurch das zuerst ausgeschiedene braune Harz in ein völlig weisses Krystallpulver übergeht, das filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen wird. Das so gewonnene Dimethoxyxanthon (0,3 g) schmilzt bei 143°.

Versucht man die Condensation der Chlormethoxybenzoësäure mit Hydrochinonmethyläther bei Gegenwart von Aetzkali, so betragen die Ausbeuten nur ein Drittel der vorstehenden.

Durch Krystallisation aus heissem Ligroin erhält man den Dimethyläther des Euxanthons in schönen, nahezu farblosen, langen Nadeln. Dieselben schmelzen scharf bei 149,5°. Der Schmelzpunkt ändert sich auch nicht beim Vermischen mit dem aus natürlichem Euxanthon dargestellten Dimethyläther<sup>13)</sup>.

0,1291 g gaben 0,3324 CO<sub>2</sub> und 0,0538 H<sub>2</sub>O.

|   | Berechnet für                                  | Gefunden |
|---|--|----------|
|   | C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> |          |
| C | 70,3   | 70,2     |
| H | 4,7  | 4,7      |

<sup>13)</sup> Graebe und Aders, diese Annalen **318**, 367 (1902).

Erhitzt man eine Lösung des Euxanthondimethyläthers in der zehnfachen Menge Benzol oder Toluol mit drei bis vier Theilen Aluminiumchlorid, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv gelb, es entweicht Salzsäure unter gleichzeitiger Ausscheidung einer citronengelben Masse. Nach beendigter Umsetzung gewinnt man das Euxanthon aus dem mit Eis und Salzsäure zersetzten Reactionsproducte in schönen, bei  $235^{\circ}$  schmelzenden Nadeln. Durch Krystallisation aus Toluol erhält man es in Gestalt grosser, glänzender, gelber Nadeln, die scharf bei  $240^{\circ}$  schmelzen und den Schmelzpunkt auch nicht ändern beim Vermischen mit Euxanthon, das aus Jaune indien gewonnen ist. Bezüglich der übrigen Eigenschaften beider Producte herrscht ebenfalls völlige Uebereinstimmung.

---