

234. Fritz Ullmann und Walter Schmidt: Über die Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit Phenolen durch Aluminiumchlorid.

(Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 9. Oktober 1919.)

Im Jahre 1871 hatte A. Baeyer¹⁾ gezeigt, daß bei der Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit Phenol, unter Verwendung von Schwefelsäure als Kondensationsmittel, Phenol-phthalein entsteht. Fürt man dagegen die Kondensation bei höherer Temperatur durch, so entsteht, wie A. Baeyer und H. Caro²⁾ einige Jahre später zeigen konnten, ein Gemisch der beiden Oxy-anthra-chinone, allerdings in schlechter Ausbeute; dasselbe Reaktionsprodukt entsteht bei Ersatz des Phenols durch Anisol. Auf Veranlassung von C. Graebe hat C. Nourisson³⁾ die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Phthalsäure-anhydrid und Anisol untersucht und gefunden, daß hierbei 2-[*p*-Methoxy-benzoyl]-benzoësäure entsteht.

Lagodzinski⁴⁾ hat ebenfalls diese Reaktionen auf die Alkyläther der Dioxy-benzole, und Weizmann⁵⁾ auf die Methyläther der Kresole angewandt. Weizmann hat ferner in seiner Arbeit die Kondensation der freien Kresole mit Phthalsäure-anhydrid unter Verwendung von Borsäure und Schwefelsäure beschrieben, ohne jedoch über die Ausbeuten an [Methyl-oxy-benzoyl]-benzoësäure Angaben zu machen. Diese betragen, wie wir festgestellt haben, etwa 20% der Theorie. Schließlich sei noch erwähnt, daß Weizmann⁶⁾ auch versucht hat, α -Naphthol und Phthalsäure-anhydrid mittels Aluminiumchlorids in Schwefelkohlenstoff-Lösung zu kondensieren; jedoch hat er diese Reaktion wegen der schlechten Ausbeute nicht weiter verfolgt.

In ihrer grundlegenden Arbeit über die Verwendung von Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel, gaben Friedel und Crafts⁷⁾ an, daß ihre Kondensationsmethode auf hydroxyl-haltige Verbindungen wegen der Einwirkung der Hydroxylgruppe auf das Aluminiumchlorid nicht anwendbar sei. Aus diesem Grunde haben auch Nourisson, Lagodzinski und Weizmann für ihre Kondensationen die Alkyläther der Phenole herangezogen.

Wir haben nun beobachtet, daß auch die freien Phenole mit Phthalsäure-anhydrid unter Verwendung von Aluminiumchlorid zu den

¹⁾ B. 4, 658 [1871]. ²⁾ B. 7, 963 [1874]. ³⁾ B. 19, 2103 [1886].

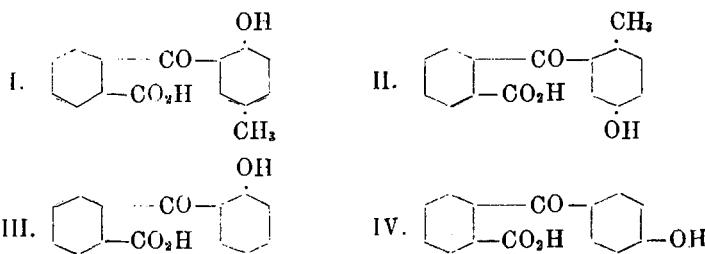
⁴⁾ B. 28, 116 [1895]. ⁵⁾ Chem. Soc. 91, II, 1626 [1907].

⁶⁾ B. 36, 557 [1903]. ⁷⁾ C. r. 84, 1453 [1877].

entsprechenden [Oxy-benzoyl]-benzoësäuren kondensiert werden können, wenn man die Komponenten bei höherer Temperatur (150°) auf einander einwirken läßt; da aber hierbei die anfangs dünnflüssige Schmelze sehr bald zu einer harten Masse erstarrt, die sich nicht mehr umrühren läßt, so bleibt ein Teil der Ausgangsmaterialien unangegriffen, so daß die Ausbeute unter Verwendung von *p*-Kresol z. B. nur 39% betrug. Verwendet man dagegen Acetylentetrachlorid als Verdünnungsmittel, so steigt die Ausbeute auf 85—90% der Theorie. Die vorstehenden Versuche wurden zuerst mit *p*-Kresol durchgeführt und nach Ausarbeitung der Methode auf die übrigen Kresole und auf Phenol übertragen.

Bei der Untersuchung der einzelnen Kondensationsprodukte zeigt es sich aber, daß sie nicht wie beim *p*-Kresol einheitliche sind, sondern aus einem Gemisch von zwei isomeren [Oxy-benzoyl]-benzoësäure-Derivaten bestehen, die dann durch fraktionierte Krystallisation aus Nitro-benzol von einander getrennt werden können. Die Kondensationsprodukte aus Phthalsäure-anhydrid mit *m*-Kresol und Phenol bestanden zu etwa 90%, das Kondensationsprodukt aus Phthalsäure-anhydrid mit *o*-Kresol zu etwa 50% aus Oxsäuren, die sich in Wasser nur sehr wenig lösten und von Alkalien, genau wie das Kondensationsprodukt mit *p*-Kresol, mit kräftig gelber Farbe aufgenommen wurden. Im Gegensatz dazu werden die drei anderen, aus den Kondensationsprodukten isolierten isomeren Oxy-Säuren von Wasser leichter aufgenommen, und ihre Lösung in Alkalien ist nur äußerst schwach gelb gefärbt.

Es erhebt sich nun die Frage, welche Konstitution den verschiedenen [Oxy-benzoyl]-benzoësäure-Derivaten gegeben werden muß. Geht man vom *p*-Kresol aus, so ergeben sich zwei Möglichkeiten für den Eingriff der CO-Gruppe in das Molekül. Der Eingriff kann entweder in der *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe (I) oder in der *o*-Stellung zur Methylgruppe (II) erfolgen.



Die Formel II scheidet aus, weil man das Kondensationsprodukt aus Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid und *p*-Kresol (Formel IX s. u.) durch Alkalien in ein Xanthon-Derivat (Formel X) über-

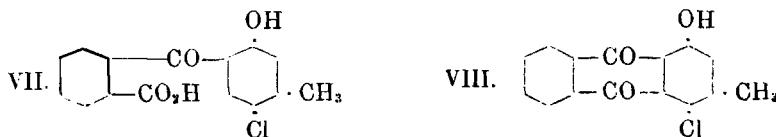
führen kann, eine Ringbildung also, die nur möglich ist, wenn die OH-Gruppe sich in *o*-Stellung zur .CO-Gruppe befindet.

Bei Verwendung von Phenol wurden zwei isomere Säuren erhalten. Das Hauptprodukt (III) löst sich genau mit der gleichen stark gelben Farbe in Alkalien wie die Säure der Formel I und ist daher als 2-[*o*-Oxy-benzoyl]-benzoësäure zu betrachten. Die isomere, nur in geringer Menge entstehende Verbindung IV, ist identisch mit der von P. Friedländer¹⁾ dargestellten 2-[*p*-Oxy-benzoyl]-benzoësäure, die sich in Alkalien mit ganz schwach gelber Farbe löst. Dieses verschiedene Verhalten gegen Natronlauge stimmt auch gut mit den Lösungsfarben von *o*- und *p*-Oxy-benzophenon in Alkalien überein, von denen sich nur das *o*-Derivat mit kräftig gelber Farbe²⁾ löst, während die alkalische Lösung von *p*-Oxy-benzophenon farblos ist. Den beiden Kondensationsprodukten von *o*-Kresol und Phthalsäure-anhydrid kommen also unter Berücksichtigung des Vorstehenden die Formeln V und VI zu.



Beim Vergleich dieser Säuren mit den von Weizmann hergestellten [Oxy-methyl-benzoyl]-benzoësäuren, ergab sich, daß das Produkt der Formel V identisch war mit der von Weizmann aus *o*-Kresol, Phthalsäure-anhydrid und Borsäure erhaltenen Säure. Die Säure der Formel VI dagegen konnte in ein Oxy-methyl-anthrachinon übergeführt werden, welches über 300° schmolz und mit dem von Weizmann aus *o*-Kresol-methyläther, Phthalsäure-anhydrid und Aluminiumchlorid dargestellten Anthrachinon-Derivat identisch war.

Die guten Resultate, die wir bei der Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit den Phenolen, speziell mit dem *p*-Kresol erzielt hatten, veranlaßten uns, nunmehr auch die Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit *p*-Chlor-*m*-kresol durchzuführen. Wir gelangten zunächst zur 2'-Oxy-4'-methyl-5'-chlor-2-benzoyl-benzoësäure (VII) und von ihr, durch Wasserabspaltung mittels konz. Schwefelsäure, zum 1-Oxy-3-methyl-4-chlor-anthrachinon (VIII).



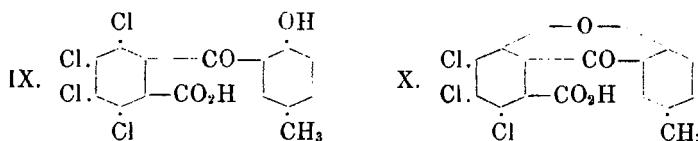
¹⁾ B. 26, 176 [1893].

²⁾ Cohn, M. 17, 103 [1896] und A. 210, 249 [1881].

Die Ausbeuten waren hier sehr günstig und betragen nahezu 92% der Theorie. Das Chloratom in dem erhaltenen Oxy-methyl-chlor-anthrachinon ist sehr leicht beweglich und kann durch andere Gruppen ersetzt werden, worauf im experimentellen Teil näher eingegangen wird.

In einem weiteren Teil der Arbeit wurden diejenigen Kondensationsprodukte näher untersucht, die bei der Kondensation von Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid mit den Phenolen entstanden waren. Hierbei wurden einige Beobachtungen gemacht, die sowohl über die Konstitution der entstehenden [Oxy-benzoyl]-benzoësäure-Derivate, wie auch rückschließend über die analog aus Phthalsäure-anhydrid dargestellten Verbindungen Aufschluß geben.

Kondensiert man nämlich Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid mit *p*-Kresol unter Anwendung von Aluminiumchlorid, so entsteht in einer Ausbeute von 85% der Theorie 2'-Oxy-5'-methyl 3.4.5.6-tetrachlor-2-benzoyl-benzoësäure-(1) (Formel IX).



Kocht man diese Säure mit Alkalien, so entsteht unter Austritt von Alkalichlorid 2-Methyl-5.6.7-trichlor-xanthon-8-carbonsäure (X) und zwar geht die Umsetzung spielend leicht und mit quantitativer Ausbeute vor sich. Damit ist der Beweis erbracht, daß bei der Bildung der Säure VII, tatsächlich die Carbonylgruppe in der α -Stellung zum Hydroxyl in das Molekül des Kressols eingreift, da sonst die Bildung eines Xanthon-Derivates unmöglich wäre.

In derselben Weise wurde nun auch *o*-Kresol und *m*-Kresol sowie Phenol mit Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid in Reaktion gebracht und auch hier Kondensationsprodukte mit einer Ausbeute von 75—80% der Theorie erhalten. Die entstandenen [Oxy-benzoyl]-benzoësäure-Derivate konnten zu 80—90% in die entsprechenden Xanthone überführt werden.

Schließlich wurde das Tetrachlor-phthalsäureanhydrid noch mit β -Naphthol in derselben Weise kondensiert und auch hier das entsprechende β -Naphthoyl-benzoësäure-Derivat zu 85% in das entsprechende Xanthone verwandelt.

Bei der Kondensation von Tetrachlor-phthalsäureanhydrid mit den Phenolen findet also ausschließlich ein Eingriff in die *ortho*-Stellung zur Hydroxylgruppe statt, zum Unterschied von den aus Phthalsäure-anhydrid hergestellten entsprechenden Kondensationspro-

dukten, welche, wie oben auseinandergesetzt wurde, zum geringen Teil auch aus [*p*-Oxy-benzoyl]-benzoësäure-Derivaten bestehen.

Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit läßt sich also dahin zusammenfassen, daß sich Phenole mit Phthalsäure-anhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Anwendung von Acetylentetrachlorid als Lösungsmittel kondensieren lassen, wobei durchweg in recht guter Ausbeute [*Oxy-benzoyl*]-benzoësäure-Derivate entstehen. Der Eingriff der Carbonylgruppe des Phthalsäure-anhydrids erfolgt bei diesen Kondensationen zum größten Teil in der *ortho*-Stellung zur Hydroxylgruppe der Phenole. Geht man vom Tetrachlorphthalsäure-anhydrid aus, so entstehen lediglich [*o-Oxy-benzoyl*]-benzoësäure-Derivate, die sich durch Behandeln mit Alkalien in Xantho-Derivate überführen lassen.

Versuche.

I. Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit *p*-Kresol:

2'-Oxy-5'-methyl-2-benzoyl-benzoësäure (Formel I).

Die besten Ausbeuten an vorstehender Verbindung wurden unter Verwendung von Acetylentetrachlorid erhalten. Als Nebenprodukte entstehen geringe Mengen von Oxy-methyl-anthrachinon. — 10 g Phthalsäure-anhydrid wurden in einem Kölbchen von 150 ccm in der vier- bis fünffachen Menge Acetylentetrachlorid gelöst und in die abgekühlte Lösung 10 g *p*-Kresol eingetragen. Zu dieser Mischung wurden im Verlaufe von 1—1½, Stdn. portionsweise 25 g gepulvertes Aluminiumchlorid gegeben, wobei der Kolben nach jedem Eintragen mit einem durch ein Chlorcalciumrohr abgeschlossenen Rückflußkühler verbunden wurde. Die ersten Mengen Aluminiumchlorid wurden bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Salzsäuregas-Entwicklung aufgenommen, wobei sich die anfangs schwach gelbliche Lösung rötlich färbte. Bei Hinzugabe der weiteren Mengen Aluminiumchlorid wird der Kolben im Oelbade auf 115—120° (Badtemperatur) erhitzt, wobei unter stetiger Entwicklung von Salzsäuregas die Lösung eine dunkelrotbraune Färbung annimmt. Ist auf diese Weise alles Aluminiumchlorid eingetragen, so wird die Schmelze noch etwa 1—1½ Stdn. auf 120—130° belassen, wobei die Salzsäuregas-Entwicklung allmählich nachläßt und schließlich fast ganz aufhört. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Schmelze in Wasser gegossen, mit Salzsäure versetzt und das nicht umgesetzte *p*-Kresol, sowie das Acetylentetrachlorid mittels Wasserdampfs abgeblasen. Der Rückstand wird mit sehr verdünntem Ammoniak wiederholt in der Hitze ausgezogen, die vereinigten Auszüge etwas eingedampft, abermals filtriert und die Säure mit Salzsäure als harzige Masse ausgefällt, die als-

bald krystallinisch (Schmp. 189—191°) erstarrt. Die Ausbeute an Säure betrug 14.6 g; ungelöst in Ammoniak blieben 0.5 g unreines Oxy-methyl-anthrachinon, was einer Gesamtausbeute von 87.3% der Theorie entspricht. Durch dreimaliges Umkristallisieren aus Benzol wurde die Säure in Gestalt von farblosen prismatischen Spießen vom Sdp. 194—195° (korrig.) erhalten.

0.1436 g Sbst.: 0.3690 g CO₂, 0.0618 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₄ (256.1). Ber. C 70.28, H 4.73.

Gef. → 70.09, → 4.61.

Die [Oxy-methyl-benzoyl]-benzoësäure ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig und wird in der Wärme gut von Benzol und Toluol aufgenommen. Sie ist in Aceton, besonders in der Wärme, leicht löslich, in heißem Wasser sehr wenig löslich. Von Alkalien wird sie mit kräftig gelber Farbe aufgenommen. Die Lösungsfarbe in konz. kalter Schwefelsäure ist gelb und geht beim Erhitzen in orangefarben über.

1-Oxy-4-methyl-anthrachinon.

Dieses Anthrachinon wurde von Birukoff¹⁾ durch direkte Kondensation von Phthalsäure-anhydrid und *p*-Kresol mittels konz. Schwefelsäure nach der Baeyerschen Methode (5% Ausbeute) und von Weizmann aus 1-Methoxy-4-methyl-anthrachinon durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure dargestellt.

Wir fanden, daß die Umwandlung der 2'-Oxy-5'-methyl-2-benzoyl-benzoësäure in das entsprechende Anthrachinon am besten unter folgenden Bedingungen verläuft. 5 g Säure werden in 40 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen und auf dem Wasserbade etwa 1/2 Stde. erwärmt. Die orangefarbene Schmelze wird hierauf tropfenweise mit kaltem Wasser versetzt, wodurch das Anthrachinon in Form gelber Flocken in einer gut filtrierbaren Form abgeschieden wird. Nach dem Erwärmen des Rückstands mit verdünnter Sodalösung hinterbleiben 3 g Oxy-methyl-anthrachinon vom Schmp. 164—165°, mithin 64.4% der Theorie. Durch Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin und Alkohol wurde das Produkt in schönen, rotgelben Nadeln vom Schmp. 175° (korrig.) gewonnen. (Birukoff gibt 169—170°, Weizmann 175° an.)

0.1347 g Sbst.: 0.5374 g CO₂, 0.0752 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₃ (238.1). Ber. C 75.6, H 4.23.

Gef. → 75.4, → 4.30.

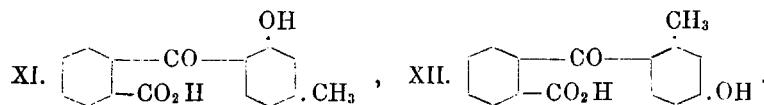
Das Oxy-methyl-anthrachinon wird bereits in der Kälte von Eisessig, Benzol und Toluol, in der Wärme von Ligroin aufgenommen.

¹⁾ B. 20, 2069 [1887].

Alkohol und Ather nehmen die Substanz in der Siedehitze gut auf. Alkalien lösen es mit blutroter, konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

II. Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit *m*-Kresol.

Das Produkt besteht aus einem Gemisch der beiden nachstehenden isomeren Säuren: 1. 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-benzoësäure (XI) und 2. 4'-Oxy-6'-methyl-2-benzoyl-benzoësäure (XII.); außerdem



finden sich in ihm noch geringe Mengen von *m*-Kresol-phthalein, das bei der Reaktion als Nebenprodukt entsteht. Die Trennung der beiden isomeren Säuren gelingt durch fraktionierte Krystallisation aus Nitro-benzol.

15 g Phthalsäure-anhydrid und 13 g *m*-Kresol werden in 70 ccm Acetylentetrachlorid gelöst und dazu portionsweise 30 g Aluminiumchlorid in derselben Weise gegeben, wie es bei der Kondensation mit *p*-Kresol beschrieben ist. Die Schmelze wurde hier etwa 2½—3 Stdn. auf 120—130° im Ölbad erhitzt. Während der Reaktion ging die Farbe der anfangs schwach gelben Lösung in rotviolett über. Nach dem Zersetzen der Reaktionsmasse mit Wasser und verdünnter Salzsäure und Abblasen der flüchtigen Bestandteile blieben 18 g eines gelbbraunen Körpers ungelöst, von dem die überstehende heiße Lösung abgegossen wurde. Dieser Rückstand schmilzt bei 190—200° und wird von Alkalien mit rotvioletter Farbe aufgenommen, verursacht durch Beimengung von wenig *m*-Kresol-phthalein. Aus der abgegossenen heißen, wäßrigen Lösung krystallisieren beim Erkalten noch 3.1 g einer gelblichweißen Säure vom Schmp. 198—215° aus. Dieses Produkt besteht aus einem Gemisch von *o*- und *p*-Oxysäure. Zur Trennung der beiden Isomeren wurden die 3.1 g Rohprodukt in 45 ccm Nitro-benzol in der Siedehitze gelöst. Beim Abkühlen schieden sich 1.9 g einer bei 215—216° schmelzenden Säure aus. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurde die reine 4'-Oxy-6'-methyl-2-benzoyl-benzoësäure (*p*-Säure) in Form farbloser, rhombischer Blättchen erhalten, die bei 219—220° (korrig.) schmolzen.

Die Mutterlauge der Nitro-benzol-Lösung wurde mit Sodalösung versetzt, das Nitro-benzol mit Wasserdampf abgeblasen. Zur Entfernung von wenig beigemengtem Kresol-phthalein wurde Koblensäure in die Sodalösung eingeleitet und aus dem Filtrat mittels Salzsäure

die *ortho*-Verbindung gefällt. Erhalten wurden 0.9 g vom Schmp. 204—206°. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Essigsäure wurde die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-benzoësäure (*o*-Säure) in Form prismatischer Spieße erhalten, die bei 211—212° (korrig.) schmolzen. Sie ist identisch mit der nach dem Verfahren von Weizmann¹⁾ mittels Borsäure dargestellten Säure (Misch-Schmp. 211—212°).

Beim Aufarbeiten der zuerst erhaltenen 18 g Kondensationsprodukt vom Schmp. 190—200° (das in derselben Weise, wie oben beschrieben, durch Behandeln mit Nitrobenzol erfolgte), zeigte es sich, daß dieses Produkt nur aus *o*-Säure und wenig beigemengtem *m*-Kresol-phthalein bestand. Erhalten wurden 16.1 g *o*-Säure vom Schmp. 203—206° und 1.2 g *m*-Kresol-phthalein.

Die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-benzoësäure ist gut löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Sie löst sich sehr leicht, besonders in der Wärme, in Aceton. Wenig löslich in Benzol, wird sie in der Wärme von Xylol und Toluol aufgenommen. Die Säure löst sich spielend in wenig heißem Nitro-benzol. In heißem Wasser ist sie nur sehr wenig löslich. Von Alkalien wird sie mit kräftig gelber Farbe aufgenommen.

0.1291 g Sbst.: 0.3311 g CO₂, 0.0563 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₄ (256.1). Ber. C 70.28, H 4.73.

Gef. » 69.97, » 4.88.

Die 4'-Oxy-6'-methyl-2-benzoyl-benzoësäure zeigt im allgemeinen dieselben Eigenschaften wie die *ortho*-Verbindung. Nur ist sie in Nitro-benzol schwerer, in heißem Wasser besser löslich als die isomere Säure, während sie von Alkalien mit äußerst schwach gelber Farbe aufgenommen wird.

0.1324 g Sbst.: 0.3406 g CO₂, 0.0575 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₄ (256.1). Ber. C 70.28, H 4.73.

Gef. » 70.16, » 4.86.

III. Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit *o*-Kresol.

Das Produkt aus Phthalsäureanhydrid und *o*-Kresol besteht aus einem Gemisch von 2'-Oxy-3'-methyl-2-benzoyl-benzoësäure (Formel V) und 4'-Oxy-5'-methyl-2-benzoyl-benzoësäure (Formel VI); außerdem fanden sich in ihm noch geringe Mengen von *o*-Kresolphthalein. Die Trennung der isomeren Säuren gelingt auch hier mittels fraktionierter Krystallisation aus Nitro-benzol.

Es wurden 10 g *o*-Kresol und 10 g Phthalsäure-anhydrid, 50 ccm Acetylentetrachlorid und 30 g Aluminiumchlorid, wie bei der Kon-

¹⁾ Soc. 91, 1636 [1905].

densation mit *p*-Kresol angegeben, in Reaktion gebracht, wobei 15 g eines bei 180—187° schmelzenden, braungelben Körpers erhalten wurden. Die Ausbeute beträgt somit 86.7 % der Theorie. Zur Trennung der beiden isomeren Säuren wurden 4.8 g des Kondensationsproduktes in 35 ccm Nitro-benzol in der Siedehitze gelöst. Beim Erkalten krystallisierten 2.3 g einer bei 218—220° schmelzenden Säure aus. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Wasser wurde die 4'-Oxy-5'-methyl-2-benzoyl-benzoësäure (*para*-Verbindung) in Form farbloser, rhombischer Blättchen vom Schmp. 224—226° (korrig.) erhalten.

Die isomere 2'-Oxy-3'-methyl-2-benzoyl-benzoësäure (*o*-Säure) wurde aus der Mutterlauge der Nitro-benzol-Lösung, wie oben angegeben, gewonnen. Erhalten wurden 2.1 g vom Schmp. 175—178°. Durch zweimaliges Umlösen aus Essigsäure wurde die *o*-Säure in Form prismatischer Spieße vom Sdp. 196—197° (korrig.) erhalten. Die nach dem Verfahren von Weizmann mittels Borsäure dargestellte Säure zeigte denselben Schmelzpunkt. Die beiden Säuren sind also identisch.

0.1435 g Sbst.: 0.3693 g CO₂, 0.0627 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₄ (256.1). Ber. C 70.28, H 4.73.

Gef. » 70.19, » 4.89.

Die 2'-Oxy-3'-methyl-2-benzoyl-benzoësäure schmilzt bei 196—197°, ist gut löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Sie löst sich leicht, besonders in der Wärme, in Aceton und Toluol, sehr leicht in heißem Nitro-benzol, wenig in heißem Wasser. Sie wird von Alkalien mit kräftig gelber Farbe aufgenommen und besitzt im übrigen die gleichen Eigenschaften wie die aus dem *m*-Kresol hergestellte Säure.

0.1493 g Sbst.: 0.3846 g CO₂, 0.0633 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₄ (256.1). Ber. C 70.28, H 4.73.

Gef. » 70.26, » 4.74.

Die 4'-Oxy-5'-methyl-2-benzoyl-benzoësäure zeigt im allgemeinen dieselben Eigenschaften wie die *o*-Verbindung. Nur ist sie in Nitrobenzol schwerer, in heißem Wasser besser löslich als die isomere Säure, während sie von Alkalien mit äußerst schwach gelblicher Farbe aufgenommen wird.

IV. Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit Phenol.

Das Produkt besteht aus einem Gemisch der beiden nachstehenden isomeren Säuren: 2'-Oxy-2-benzoyl-benzoësäure (Formel III) und 4'-Oxy-2-benzoyl-benzoësäure (Formel IV), welchen kleinen Mengen Phenol-phthalein beigemengt sind. Bei der Kondensation von 10 g Phthalsäure-anhydrid, 10 g Phenol und 30 g Aluminiumchlorid

bei Gegenwart von 50 ccm Acetylentetrachlorid, blieben bei der Aufarbeitung nach dem Abblasen der flüchtigen Bestandteile, 5.3 g eines braunen, in der Wärme ölichen Körpers zurück, von dem die heiße wäßrige Lösung abgegossen wurde. Das ölige Produkt erstarrte beim Abkühlen, wurde abfiltriert und getrocknet; es schmolz dann bei 150—153°. Es löste sich in Alkalien mit rotvioletter Farbe, verursacht durch beigemengtes Phenol-phthalein.

Aus der abgegossenen heißen Lösung krystallisierten beim Erkalten 2.5 g eines gelblich weißen Produktes vom Schmp. 160—190° aus. Dieses Produkt besteht aus einem Gemisch der *o*- und *p*-Säure. Zur Trennung der beiden Isomeren wurden die 2.5 g Rohprodukte in 30 ccm Nitro-benzol in der Hitze gelöst. Beim Abkühlen schieden sich 1.2 g einer bei 205° schmelzenden Säure aus. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus heißem Wasser wurde die reine 4'-Oxy-2-benzoyl-benzoësäure (*p*-Säure) in Form rhombischer Blättchen erhalten vom Schmp. 210° (korrig.). Eine nach den Angaben von Friedländer¹⁾ durch Spaltung von Phenol-phthalein-oxim hergestellte Säure zeigte dieselben Schmelz- und Mischschmelzpunkte und wurde dadurch mit der vorliegenden identifiziert.

Die entsprechende 2'-Oxy-2-benzoyl-benzoësäure wurde aus der Nitro-benzol-Mutterlauge in derselben Weise, wie beim *o*-Kresol beschrieben, erhalten. Wir gewannen 1.1 g vom Schmp. 165—167°. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Essigsäure wurde die reine *o*-Säure in Form prismatischer Spieße vom Schmp. 171—172° (korrig.) gewonnen. Beim Aufarbeiten des zuerst erhaltenen Kondensationsproduktes (5.3 g vom Schmp. 150—155°), das in der bekannten Weise durch Behandeln mit Nitro-benzol erfolgte, zeigte es sich, daß dieses Produkt nur aus *o*-Säure und wenig beigemengtem Phenol-phthalein bestand. Erhalten wurden 4.1 g *o*-Säure vom Schmp. 160—162° und 0.7 g harziges Phenol-phthalein. Die Gesamtausbeute an Kondensationsprodukten beläuft sich auf 7.8 g.

Die 2'-Oxy-2-benzoyl-benzoësäure ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Sie ist besonders in der Wärme leicht löslich in Aceton und Nitrobenzol, wenig löslich in Benzol. Von heißem Wasser wird die Säure nur schwer aufgenommen. 1 g Säure löst sich in 900 Tln. Wasser von 20°. Alkalien nehmen die Verbindung mit kräftig gelber Farbe auf.

0.1379 g Sbst.: 0.3513 g CO₂, 0.0322 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₄ (242.1). Ber. C 69.40, H 4.16.

Gef. • 69.48, • 4.23.

¹⁾ B. 26, 176 [1893].

Die 4'-Oxy-2-benzoyl-benzoësäure zeigt im allgemeinen dieselben Eigenschaften wie die *o*-Verbindung. Nur ist sie in Nitrobenzol schwerer, in heißem Wasser besser löslich als die isomere Säure. 1 g Säure löst sich in 400 Tln. Wasser bei 20°. Von Alkalien wird sie mit äußerst schwach gelber Farbe aufgenommen.

0.1440 g Sbst.: 0.3659 g CO₂, 0.0540 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₄ (242.1). Ber. C 69.40, H 4.16.

Gef. » 69.30, » 4.19.

V. Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit *p*-Chlor-*m*-kresol: 2'-Oxy-4'-methyl-5'-chlor-2-benzoyl-benzoësäure (Formel VII).

Diese Säure wurde in derselben Weise, wie beim *p*-Kresol angegeben, nämlich sowohl durch direktes Zusammenschmelzen von Phthalsäure-anhydrid, *p*-Chlor-*m*-kresol und Aluminiumchlorid, als auch unter Anwendung von Acetylentetrachlorid als Lösungsmittel dargestellt. Auch hier zeigte es sich, daß durch Benutzung dieses Lösungsmittels die Ausbeute um ca. 50 % gesteigert wird.

10 g Phthalsäure-anhydrid, 10 g *p*-Chlor-*m*-kresol werden in etwa 50 ccm Acetylentetrachlorid gelöst und in die Mischung 25 g Aluminiumchlorid portionsweise eingetragen. Die Farbe der Schmelze geht auch hier während der Dauer der Reaktion von gelbrot in dunkelbraunrot über. Das Reaktionsprodukt wird in derselben Weise, wie beim *p*-Kresol beschrieben, aufgearbeitet. Erhalten wurden 16 g Oxy-methyl-chlor-benzoyl-benzoësäure vom Schmp. 164—165°, mithin eine Gesamtausbeute von 91.7 % der Theorie. Zum Umkristallisieren der Rohsäure eignen sich Benzol-Toluol und Essig-säure. Die Säure krystallisiert in farblosen, prismatischen Spießen und schmilzt analysenrein bei 205—206° (korrig.).

0.1223 g Sbst.: 0.2770 g CO₂, 0.0419 g H₂O. — 0.1580 g Sbst.: 0.0792 g AgCl.

C₁₅H₁₁O₄Cl (290.5). Ber. C 61.65, H 3.81, Cl 12.21.

Gef. » 61.77, » 3.83, » 12.40.

Die Säure wird in der Wärme von Toluol sowie von viel Benzol aufgenommen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton, schwer löslich in heißem Wasser. Die Lösungsfarbe in Alkalien ist kräftig gelb, konz. Schwefelsäure nimmt sie mit blutroter Farbe auf.

Die Überführung der Oxy-methyl-chlor-benzoyl-benzoësäure in das 1-Oxy-3-methyl-4-chlor-anthrachinon (Formel VIII), wird zweckmäßig mit Schwefelsäure-Monohydrat ausgeführt und verläuft unter folgenden Bedingungen am günstigsten: 10 g Säure werden in 60 ccm Schwefelsäure-Monohydrat eingetragen und etwa 2½ Stdn.

auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Schmelze tropfenweise mit kaltem Wasser versetzt, das entstandene Anthrachinon abfiltriert und mit verdünnter Sodalösung ausgezogen. Der Rückstand ergab 7.6-Oxy-methyl-chlor-anthrachinon vom Schmp. 173—174°. Die Ausbeute entspricht somit 81 % der Theorie. Zum Umkristallisieren eignen sich Benzol-Ligroin sowie Alkohol, Lösungsmittel, aus denen das Anthrachinon-Derivat in schönen, orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 177° (korrig.) kristallisiert.

0.1222 g Sbst.: 0.2972 g CO₂, 0.0391 g H₂O. — 0.1752 g Sbst.: 0.0916 g AgCl.

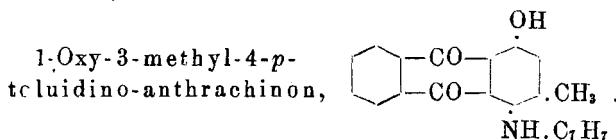
C₁₅H₉O₃Cl (272.5). Ber. C 65.65, H 3.33, Cl 13.01.

Gef. ▶ 66.33, ▶ 3.58, ▶ 12.93.

Das Oxy-methyl-chlor-anthrachinon wird bereits in der Kälte von Benzol, in der Wärme auch von Ligroin aufgenommen. In Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton ist es in der Wärme gut löslich; Alkalien nehmen es mit roter, konz. Schwefelsäure mit kräftig orangefarbener Farbe auf.

Umsetzungen mit 1-Oxy-3-methyl-4-chlor-anthrachinon.

Durch Kondensation mit *p*-Toluidin unter Anwendung von Kupfer als Katalysator entstand das



2 g Oxy-methyl-chlor-anthrachinon, 0.72 g Kaliumacetat, 16 g *p*-Toluidin und eine Spur Naturkupfer C, wurden 2½ Stdn. lang in einem Kölbchen mit aufgesetztem Steigrohr zum Sieden erhitzt, wobei sich die Masse blauviolett färbt. Zu dem Reaktionsprodukt wurden 8 ccm Alkohol in der Hitze gegeben, worauf sich beim Abkühlen das Kondensationsprodukt in blauschwarzen Krystallen ausschied. Es wurde filtriert, mit Alkohol gewaschen und mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Ausbeute 2.5 g = 99.3 % der Theorie eines bei 187—188° schmelzenden Körpers. Zur Analyse wurde das Produkt aus wenig Eisessig zweimal umkristallisiert und schmolz dann bei 191° (korrig.). Es bildet blauviolette Nadeln.

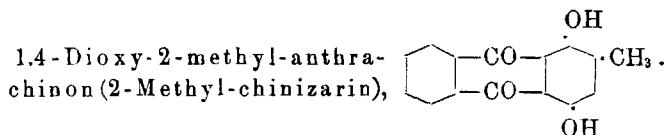
0.1397 g Sbst.: 0.3937 g CO₂, 0.0626 g H₂O. — 0.1010 g Sbst.: 6.6 ccm N (16°, 737 mm).

C₂₂H₁₇O₃N (343.1). Ber. C 76.93, H 4.99, N 4.08.

Gef. ▶ 76.86, ▶ 5.01, ▶ 4.05.

Das Oxy-methyl-*p*-toluidino-anthrachinon wird bereits in der Kälte von Benzol und Toluol aufgenommen, es löst sich in der

Wärme sehr schwer in Äther, schwerer in Alkohol, leicht in Eisessig mit blauvioletter Farbe, während konz. Schwefelsäure das Produkt mit gelbbrauner Farbe aufnimmt.



Der Ersatz des Chloratoms des Oxy-methyl-chlor-anthrachinons gegen die Hydroxylgruppe durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Borsäure unter Benutzung des D. R.-P. 203083 der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., bereitete Schwierigkeiten, da bei Einhaltung niedrigerer Temperaturen nur ein teilweiser Umsatz erzielt wurde, während beim Arbeiten bei Temperaturen über 160° Nebenprodukte entstanden. Die besten Ausbeuten an Methyl-chinizarin lieferte nachstehende Versuchsordnung, bei der unter Innehaltung einer Temperatur von 150—160° gearbeitet wurde: In die Lösung von 12 g krystallisierter Borsäure in 50 ccm konz. Schwefelsäure werden 5 g Oxy-methyl-chlor-anthrachinon bei 150—160° in kleinen Portionen eingetragen. Die Reaktion geht unter Salzsäure-Entwicklung vor sich und hat nach etwa 3 Stdn. ihr Ende erreicht. Das mit Wasser gefüllte Rohprodukt wird feucht mit verdünnter Natronlauge ausgekocht und aus dem Filtrat der Farbstoff durch Essigsäure gefällt. Die Ausbeute an Methyl-chinizarin betrug 4.3 g = 98.3 % der Theorie. Das bei 167—169° schmelzende Rohprodukt, in dem noch Spuren von Chlor nachgewiesen werden konnten, wurde zur Reinigung aus Ligroin-Benzol und Äthylalkohol umkrystallisiert. Es schmilzt dann bei 177° (korrig.) und bildet schöne, lebhaft karminrot gefärbte Nadeln. Nietzki¹⁾ hat den Körper durch Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit Hydrotoluchinon mittels Schwefelsäure dargestellt und gibt als unkorr. Schmp. 160° an.

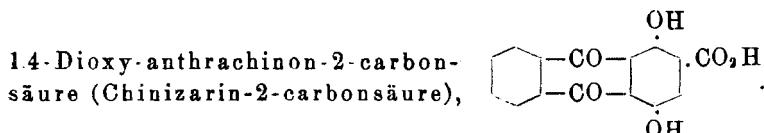
0.1366 g Sbst.: 0.3561 g CO₂, 0.0516 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₄ (254.1). Ber. C 70.85, H 3.97.

Gef. » 71.10, » 4.22.

Das Methyl-chinizarin wird bereits in der Kälte von Benzol und Toluol, in der Wärme auch von Ligroin mit gelbroter Farbe aufgenommen. In Alkohol und Äther ist es in der Wärme mit oranger, grün fluoreszierender Farbe löslich. Eisessig nimmt das Produkt in der Wärme mit roter Farbe auf. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit karminroter, Natronlauge mit blauvioletter Farbe.

¹⁾ B. 10, 2011 [1877].



Das Oxy-methyl-chlor-anthrachinon wurde unter Benutzung des Verfahrens der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. (D. R.-P. 273341) durch Oxydation mittels salpetriger Säure bei Gegenwart von Schwefelsäure und Borsäure in die obige Carbonsäure übergeführt, wobei also gleichzeitig auch ein Ersatz von Chlor durch Hydroxyl stattfand.

5 g Oxy-methyl-chlor-anthrachinon und 5 g Borsäure werden in 20 ccm Schwefelsäure in der Wärme gelöst und die Lösung auf Zimmer-temperatur abgekühlt. Darauf werden 5 g Natriumnitrit portionsweise unter Umschütteln eingetragen. Sowie das Nitrit von der Lösung aufgenommen ist, wird die Masse langsam während der Dauer von einer Stunde von 100° auf 150° erwärmt und auf letzterer Temperatur noch etwa 2 Stunden belassen, bis eine herausgenommene Probe sich fast restlos in Soda löst. Darauf wird das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt, die rotbraune Masse aufgekocht und filtriert. Die Ausbeute betrug 4.5 g, d. h. 82.5% d. Th. Die Reinigung des bei 240—243° schmelzenden Rohproduktes bereitete Schwierigkeiten, da durch Umlösen aus den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln die Säure nicht in krystallinischer Form zu erhalten war. Es wurde nun versucht, die Säure über eines ihrer Salze zu reinigen, und zwar ergab es sich, daß das Pyridinsalz gut krystallisiert. Durch Behandeln des so gewonnenen Pyridinsalzes mit verdünnter Essigsäure wurde die Carbonsäure in Form feiner karmoisinroter verfilzter Nadeln gewonnen. Der Schmelzpunkt des analysenreinen Produktes liegt bei 249—250° (korrig.). Die Farbenfabriken vorm. F. Baeyer & Co. haben dieselbe Carbonsäure aus Methyl-chinizarin durch Behandeln mit Nitrosylschwefelsäure dargestellt (s. auch D.R.-P. 273341). Sie geben für den Schmelzpunkt ihrer in gelbbraunen Nadeln krystallisierenden Substanz 244—246° an.

0.1274 g Sbst.: 0.2951 g CO₂, 0.0348 g H₂O.

C₁₅H₈O₆ (284.1). Ber. C 63.37, H 2.84.

Gef. » 63.17, » 3.06.

Die Chinizarin-2-carbonsäure ist schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leichter in Xylol, Toluol und Aceton. Von Eisessig wird sie in der Wärme aufgenommen. Alle diese Lösungsmittel nehmen die Säure mit orangeroter Farbe auf. Die Sodalösung zeigt einen blauen, die Lösung in konz. Schwefelsäure einen bläulichroten Farbton.

Die Überführung des Oxy-methyl-chlor-anthrachinons in das Oxy-methyl-amino-anthrachinon wurde durch Kondensation des Chlorderivates mit Toluolsulfamid und darauf folgende Verseifung des entstandenen Zwischenproduktes nach dem von F. Ullmann und O. Fodor¹⁾ angegebenen Verfahren bewerkstelligt. Die Kondensation wurde in amylalkoholischer Lösung vorgenommen und führte zunächst zum

1-Oxy-3-methyl-4-toluolsulfamido-anthrachinon.

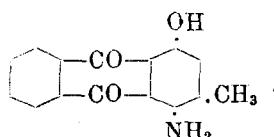
5 g Oxy-methyl-chlor-anthrachinon, 5 g Kaliumacetat, 5 g *p*-Toluolsulfamid und 0.02 g Kupferacetat werden mit der achtfachen Menge Amylalkohol 3—4 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand abgesaugt. Es wurden erhalten 6.8 g Rohprodukt vom Schmp. 201—204°, entsprechend einer Ausbeute von 98.8% d. Th. Das Rohprodukt wurde durch Umlösen in Natronlauge gereinigt und dann zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Es schmilzt dann bei 213—214° (korrig.) und bildet schön gelbbraune Nadeln.

0.1878 g Sbst.: 6.25 ccm N (28°, 750 mm).

$C_{22}H_{17}O_5NS$ (375.1). Ber. N 3.73. Gef. N 3.71.

Das Toluolsulfamid-Derivat wird in der Wärme von Benzol, Aceton und Eisessig mit gelber Farbe aufgenommen; es ist schwer löslich in Alkohol und Äther. Die Lösungsfarbe in Alkalien ist rot-violett, in konzentrierter Schwefelsäure kirschrot.

1-Oxy-3-methyl-4-amino-anthrachinon,



Die Verseifung des Toluolsulfamid-Derivats geht mit konz. Schwefelsäure in kurzer Zeit vor sich, wenn die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt wird. Die Farbe der Lösung geht während der Dauer der Reaktion von kirschrot in gelbrot über. Bei der Ausführung des Versuches wurden 5 g Oxy-methyl-toluolsulfamido-anthrachinon mit 50 ccm konz. Schwefelsäure 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Das mit Eiswasser gefällte, aufgekochte und filtrierte Rohprodukt wog nach dem Trocknen 3.25 g, was einer Ausbeute von 96.2% der Theorie entspricht. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Toluol wurde die Verbindung in Form violetter metallglänzender Nadelchen erhalten, die dann bei 257—258° (korrig.) schmelzen.

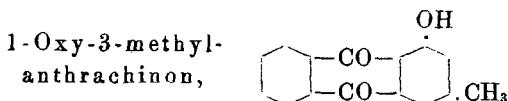
¹⁾ A. 380, 319 [1911].

0.1515 g Sbst.: 0.3949 g CO₂, 0.0576 g H₂O.

C₁₅H₁₁O₃N (253.1). Ber. C 71.12, H 4.38.

Gef. > 71.09, > 4.25.

Das Oxy-methyl-amino-anthrachinon ist in der Wärme gut löslich in Benzol und Aceton; es wird schwer von Alkohol und Äther, leichter von Eisessig in der Wärme mit blauroter Farbe aufgenommen. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelbrot, in heißer verdünnter Natronlauge violett.



Durch Behandeln von Oxy-methyl-chlor-anthrachinon mit Calciumacetat und Kupferacetat¹⁾ entsteht Oxy-methyl-anthrachinon, — eine Verbindung, die von Weizmann²⁾ bereits aus Phthalsäure-anhydrid und *m*-Kresol bei Gegenwart von Borsäure hergestellt worden ist.

3 g Oxy-methyl-chlor-anthrachinon, 1.5 g Kaliumacetat, 0.15 g Kupferacetat und 6 g Naphthalin wurden in einem mit weitem Steigrohr versehenen Kölbchen 1^{3/4} Stunden lang auf 210—220° erhitzt. Darauf wurde das Naphthalin mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand abgesaugt. Das Rohprodukt, das noch etwas chlorhaltig war, wog nach dem Trocknen 2 g, was einer Ausbeute von 70.8% d. Th. entspricht. Dieses noch recht unreine Präparat wurde mehrmals aus Methylalkohol, dann aus Eisessig umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant [bei 178° (korrig.)] stehen blieb. Weizmann gibt für sein Produkt ebenfalls 178° an.

0.1200 g Sbst.: 0.3328 g CO₂, 0.0452 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₃ (238.1). Ber. C 75.60, H 4.23.

Gef. > 75.63, > 4.16.

Das 1-Oxy-3-methyl-anthrachinon wird bereits in der Kälte von Benzol und Nitro-benzol, in der Wärme auch von Ligroin aufgenommen. Alkohol und Äther lösen es in der Wärme gut, noch leichter Eisessig und Aceton. Die Lösungsfarbe in Alkalien ist blutrot, in konz. Schwefelsäure orangerot.

VI. Kondensation von Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid mit Phenolen: 2'-Oxy-5'-methyl-3.4.5.6-tetrachlor-2-benzoyl-benzoësäure (Formel IX).

Diese Verbindung wurde in der gleichen Weise, wie die entsprechende Säure aus Phthalsäure-anhydrid und *p*-Kresol mittels Alu-

¹⁾ Die Einwirkung von Kupfersalzen auf Chlor-anthrachinon hat Hr. Chacravati schon vor längerer Zeit untersucht, worüber noch ausführlich berichtet wird.

F. Ullmann.

²⁾ Soc., 91, 1635 [1905].

miumchlorids, unter Anwendung von Acetylentetrachlorid als Lösungsmittel, aus den Komponenten dargestellt. Als Ausgangsmaterial wurde käufliche Tetrachlor-phthalsäure verwandt, die durch Schmelzen in ihr Anhydrid verwandelt wurde.

14.2 g Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid und 5.4 g *p*-Kresol wurden in 50 ccm Acetylentetrachlorid gelöst und in die Lösung portionsweise 16 g Aluminiumchlorid eingetragen. Die Reaktionsmasse wurde 2½—3 Stunden im Ölbad einer Temperatur von 125° ausgesetzt, wobei die Farbe der Schmelze von braungelb in dunkelbraunrot überging. Bei der Aufarbeitung wurden 16.5 g = 84.8% d. Th. einer gelben Substanz vom Schmp. 225—230° erhalten, die sich glatt in Ammoniak löst. Die Säure wurde erst aus Methylalkohol, dann aus Xylol umkristallisiert und schmolz dann bei 232—235° (korrig.). Der Schmelzpunkt ist abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzen. Die Säure krystallisiert in schwach gelblichen, rhombischen Platten.

0.1654 g Sbst.: 0.2763 g CO₂, 0.0309 g H₂O. — 0.2020 g Sbst.: 0.2960 g AgCl.

C₁₅H₈O₄Cl₄ (393.9). Ber. C 45.69, H 2.05, Cl 36.01.

Gef. » 45.56, » 2.09, » 36.25.

Die Säure wird leicht von Äthylalkohol und Äther, in der Wärme auch von Methylalkohol aufgenommen; sie löst sich in der Hitze in viel Benzol, leichter in Eisessig, Xylol und Aceton. Beim längeren Kochen mit Alkalien, von denen sie mit kräftig gelber Farbe aufgenommen wird, geht die Säure quantitativ in das Xanthonderivat über.

2-Methyl-5.6.7-trichlor-xanthon-8-carbonsäure (Formel X).

Der Ringschluß der 2'-Oxy-5'-methyl-3.4.5.6-tetrachlor-2-benzoylbenzoësäure zu obenstehendem Xanthon gelingt durch Kochen der Säure mit Alkalien. Die Versuche wurden sowohl mit Natriumcarbonat wie mit Natronlauge durchgeführt und in beiden Fällen eine quantitative Umsetzung erzielt.

1 g 2'-Oxy-5'-methyl-3.4.5.6-tetrachlor-2-benzoyl-benzoësäure vom Schmp. 225—230° wurden a) mit 4 g krystallisierter Soda, die in 15 ccm Wasser gelöst war, und b) mit 4 ccm 33-proz. Natronlauge und 16 ccm Wasser etwa ½ Stunde im Stehkölbchen zum Sieden erhitzt. Es tritt zunächst Lösung ein, bei weiterem Erhitzen scheidet sich das Natriumsalz der gebildeten Xanthon-carbonsäure als dicker, weißlicher Niederschlag aus. Nach ½-stündigem Kochen des Breies ist die Reaktion beendet. Das Produkt wird abfiltriert, mit wenig verdünnter Lauge gewaschen und in viel heißem Wasser aufgenommen, wobei der größte Teil in Lösung geht. Kocht man die wäßrige Lösung längere Zeit, so scheidet sich ein Teil des Xanthons als weiß-

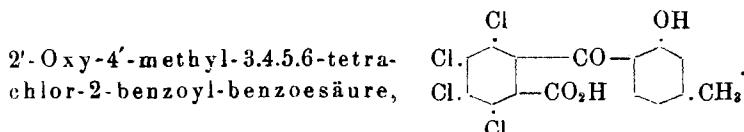
flockiger Niederschlag wieder aus. Man versetzt mit Salzsäure und filtriert die entstandene Xanthon-carbonsäure ab. Erhalten wurden in beiden Fällen 0.9 g eines farblosen Körpers, der bei 255—257° schmilzt. Die Ausbeute entspricht somit der theoretischen. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet die Substanz schöne, farblose, prismatische Nadeln und schmilzt bei 263—266° (korrig.).

0.1516 g Sbst.: 0.2860 g CO₂, 0.0300 g H₂O. — 0.1643 g Sbst.: 0.1978 g AgCl.

C₁₅H₇O₄Cl₃ (357.4). Ber. C 50.37, H 1.97, Cl 29.77.

Gef. » 30.52, » 2.21, » 29.78.

Das Xanthon-Derivat wird in der Wärme von viel Benzol, leichter von Xylol und Toluol aufgenommen. Er löst sich in der Wärme in Alkohol, Eisessig und Aceton auf. Von konz. Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe gelöst, die Lösung fluoresciert grün.



Diese Verbindung wurde durch Kondensation von Tetrachlorphthalsäure-anhydrid mit *m*-Kresol unter den gleichen Bedingungen und mit denselben Mengen Ausgangsmaterial dargestellt, wie solche bei der Kondensation mit *p*-Kresol beschrieben wurden. Erhalten wurden 15 g = 76.6% der Theorie einer gelben Substanz, die sich glatt in Ammoniak löst und bei 205—210° schmilzt. Zum Umkristallisieren eignen sich Eisessig und Toluol. Der Schmelzpunkt der in schwach gelblichen, prismatischen Platten krystallisierenden Säure liegt bei 226—228° (korrig.).

0.1684 g Sbst.: 0.2432 g AgCl.

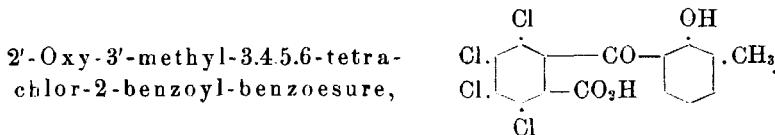
C₁₅H₈O₄Cl₄ (393.9). Ber. Cl 36.01. Gef. Cl 35.73.

Die Eigenschaften der Säure sind die gleichen wie die der aus Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid und *p*-Kresol erhaltenen.

3-Methyl-5.6.7-trichlor-xanthon-8-carbonsäure.

2 g rohe 2'-Oxy-4'-methyl-3.4.5.6-tetrachlor-2-benzoyl-benzoësäure vom Schmp. 205—210° wurden mit 8 ccm 33-proz. Natronlauge und 30 ccm Wasser ½ Stunde zum Sieden erhitzt. Der filtrierte Niederschlag ergab beim Zersetzen mit Salzsäure 1.7 g = 93.7% der Theorie eines weißen, flockigen Xanthons vom Schmp. 252—255°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt es bei 254—256° (korrig.) unter Zersetzung. Es bildet schöne, farblose, prismatische, bis 1/2 cm lange Nadeln von gleichen Eigenschaften wie das isomere Produkt.

0.1686 g Sbst.: 0.2036 g AgCl.

 $C_{15}H_7O_4Cl_3$ (357.4). Ber. Cl 29.77. Gef. Cl 30.01.

Diese Säure wurde durch Kondensation von Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid mit *o*-Kresol gewonnen. Aus den bei dem *p*-Kresol angegebenen Mengen wurden 15 g = 76.6 der Theorie eines braungelben Körpers erhalten, der unscharf bei 195—210° schmolz und sich in Alkalien mit violetter Farbe löste, verursacht durch geringe Beimengen von Kresol-phthalein-Derivat. Zur Reinigung wurden 2 g des Rohproduktes in 25 ccm Xylol gelöst und in der Wärme mit 5 g Ligroin versetzt. Es krystallisierten beim Abkühlen 1.5 g vom Schmp. 219—222° aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigsäure stieg der Schmelzpunkt der in gelben, rhombischen Platten krystallisierenden Säure auf 222—225° (korrig.). Die Lösungsfarbe in Ammoniak war gelb.

0.1546 g Sbst.: 0.2244 g AgCl.

 $C_{15}H_8O_4Cl_4$ (393.9). Ber. Cl 36.01. Gef. Cl 35.91.

4-Methyl-5.6.7-trichlor-xanthon-8-carbonsäure.

Zur Umwandlung in das Xanthon-Derivat wurden 2 g rohe 2'-Oxy-3'-methyl-3.4.5.6-tetrachlor-2-benzoyl-benzoësäure vom Schmp. 195—210° mit 8 ccm 33-proz. Natronlauge und 30 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt. Der weißliche Niederschlag wird abfiltriert und so lange mit stark verdünnter Lauge gewaschen, bis letztere nicht mehr violett abläuft. Aus der alkalischen violetten Lauge schied sich beim Einleiten von Kohlendioxyd 0.3 g braunrotes, unreines Kresol-phthalein-Derivat ab, das nicht weiter untersucht wurde. Durch Zersetzung des Natriumsalzes mit Salzsäure wurde 1.5 g (das sind 82.7% der Theorie) Xanthon-Derivat erhalten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das in schönen, farblosen, prismatischen Nadeln krystallisierende Produkt bei 270—273° unter Zersetzung.

0.1716 g Sbst.: 0.2092 g AgCl.

 $C_{15}H_7O_4Cl_3$ (357.4). Ber. Cl 29.77. Gef. Cl 30.16.

2'-Oxy-3.4.5.6-tetrachlor-2-benzoyl-benzoësäure.

Die Kondensation von 14.2 g Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid und 5 g Phenol mittels 18 g Aluminiumchlorid bei Gegenwart von 50 ccm Acetylentetrachlorid während 3 Stunden bei 125° ergab 14.9 g =

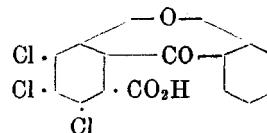
78.9 % der Theorie einer graugelben Substanz vom unscharfen Schmp. 190—197°, die sich in Alkalien mit violetter Farbe löst, verursacht durch Beimengen von wenig Phenol-phthalein-Derivat. — Nach dem Umkristallisieren aus Xylool und Essigsäure liegt der Schmelzpunkt der in farblosen, glänzenden, Borsäure-ähnlichen Blättchen krystallisierenden Substanz bei 216—218° (korrig.).

0.1948 g Sbst.: 0.2971 g AgCl.

$C_{14}H_8O_4Cl_4$ (379.8). Ber. Cl 37.34. Gef. Cl 37.72.

Die Eigenschaften der Säure sind die gleichen wie die des aus Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid mit *p*-Kresol dargestellten Säure-derivates.

5.6.7-Trichlor-xanthon-8-carbonsäure,



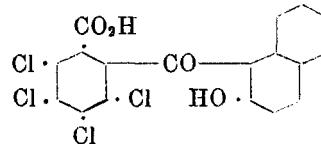
Die aus vorstehender roher Säure durch Kochen mit Natronlauge entstehende Trichlor-xanthon-carbonsäure liefert eine Ausbeute von 88.5 % der Theorie, während das Phthalein in der alkalischen Lauge bleibt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz das in farblosen, prismatischen Nadeln krystallisierende Xanthon-Derivat bei 261—264° (korrig.).

0.1734 g Sbst.: 0.2162 g AgCl.

$C_{14}H_8O_4Cl_3$ (343.4). Ber. Cl 30.98. Gef. Cl 30.96.

Kondensation von Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid mit β -Naphthol.

2'-Oxy-3,4,5,6-tetrachlor-2- α -naphthoyl-benzoësäure,



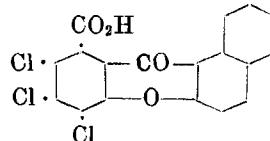
5 g Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid und 2.5 g β -Naphthol wurden in 25 ccm Acetylentetrachlorid gelöst und portionsweise 7 g Aluminiumchlorid zugesetzt. Der beim Aufarbeiten hinterbleibende Rückstand wurde heiß filtriert und wog 7.2 g = 95.7 % der Theorie; er ist gelblichbraun gefärbt und schmilzt bei 195—204°. Zum Umkristallisieren eignen sich Toluol und Essigsäure. Der Schmelzpunkt der reinen, in Form gelblicher, rhombischer Platten krystallisierenden Säure liegt bei 214—217° (korrig.).

0.2034 g Sbst.: 0.2740 g AgCl.

$C_{18}H_8O_4Cl_4$ (429.9). Ber. Cl 32.99. Gef. Cl 33.34.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und Äther, in der Hitze auch in Methylalkohol. Sie ist wenig löslich in Benzol und wird in der Wärme von Toluol, leichter noch von Nitro-benzol, aufgenommen. In Eisessig und Aceton ist sie gut löslich. Von Alkalien wird sie mit kräftig gelber Farbe aufgenommen und geht beim längeren Kochen damit in das entsprechende Xanthon über.

4'.5'.6'-Trichlor-1.2-naphtho-xanthon-1'-carbonsäure,



Aus 2 g roher Oxy-tetrachlor-naphthoyl-benzoësäure wurden erhalten 1.55 g vom Schmp. 268—270°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Nitro-benzol schmolz die in grauweißen, verfilzten Nadeln krystallisierende Trichlor-naphthoxanthon-carbonsäure bei 273—275° (korrig.) unter Zersetzung.

0.1766 g Sbst.: 0.1932 g AgCl.

$C_{18}H_7O_4Cl_3$ (393.4). Ber. Cl 27.04. Gef. Cl 27.30.

Sie ist wenig löslich in Äther und Benzol, in der Wärme gut in Nitro-benzol. Von konz. Schwefelsäure wird sie mit gelbroter Farbe gelöst; die Lösung fluoresciert grün.