

Der Versuch zeigt von neuem, wie sehr das letztere zur Umwandlung in Diazokörper geneigt ist¹⁾.

20 g frischbereitetes und sorgfältig getrocknetes Nitrosoacetanilid wurden in reinen, Kahlbaumschen, über Natrium destillierten Alkohol von 0° eingetragen und die goldgelbe Lösung bei der angegebenen Temperatur im Dunkeln stehen gelassen. Schon nach 10–15 Minuten scheiden sich schwach gelblich gefärbte Krystalle aus, deren Gewicht nach 2 Stunden etwa 0.5 g beträgt. Sie sind spielend und restlos in Wasser löslich, explodieren beim Reiben oder Erwärmen heftig, und ihre wäßrige Lösung kuppelt mit alkalischem α -Naphthol momentan; sie geben keine Essigsäure-, wohl aber Salpetersäure-Reaktion, entwickeln, mit Natriummethylat übergossen, den penetranten Geruch des Diazobenzolmethylsters und beim Erwärmen den des Phenols. Es war keine Analyse nötig, um festzustellen, daß der Niederschlag Diazoniumnitrat war.

Öfters, wenn die Temperatur 0° überstieg oder wenn die Lösung etwas länger stand, schied sich neben dem letzteren gelbe, in Wasser unlösliche Zersetzungsprodukte ab. Man konnte das Diazoniumsalz auch in solchem Fall in reinem Zustand zur Abscheidung bringen, wenn man die Ausscheidung in ganz wenig Wasser aufnahm und die filtrierte Lösung in bekannter Weise durch Zusatz von Alkohol und Äther zur Krystallisation brachte.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. d. Eidgenöss. Polytechnikums.

525. Walther Lambrecht: Über Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf *m*-Kresol.

[Mitteilungen aus der Organischen Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums zu Erlangen.]

[Eingegangen am 1. Oktober 1909.]

Bekannt ist, daß *m*-Chlor- und *m*-Bromphenol mit Phthalsäureanhydrid sich in der *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe kondensieren, wobei Fluorane, Fluoresceinchlorid und Fluoresceinbromid entstehen (Bad. Anilin- und Sodafabrik²⁾).

Bentley, Gardner und Weizemann³⁾ haben gezeigt, daß bei der Kondensation von Phthalsäureanhydrid und *m*-Kresol mit Borsäure außer dem Hauptprodukt 2'-Oxy-4'-methyl-2'-benzoylbenzoesäure auch ein Fluoran: das 3,6'-Dimethyl-fluoran, entsteht. Das *m*-Kresol verhält sich also ähnlich dem *p*-Kresol.

Ich habe nun versucht, ob man durch andere Kondensationsmittel, nämlich konzentrierte Schwefelsäure und Zinntetrachlorid, nicht

¹⁾ Vergl. die Zitate S. 3582, Note 3.

²⁾ Chem. Zentrbl. 1904, II, 1672.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 91, 1636 [1907].

etwa zu einem dem von G. Fraude dargestellten *o*-Kresol-phthalein¹⁾ entsprechenden Produkt gelangen könne. Dabei hat sich gezeigt, daß man mit Zinntetrachlorid zwar eine intensiv gefärbte Schmelze erhält, die aber eine sehr geringe Menge des normalen Phthaleins enthält, während hauptsächlich das Dimethylfluoran von Bentley, Gardner und Weizemann gebildet wird. Bei dieser Gelegenheit wurden einige noch nicht beschriebene Abkömmlinge dieses Fluorans untersucht.

Darstellung des 3.6-Dimethyl-fluorans durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid und *m*-Kresol mittels Zinntetrachlorid oder konzentrierter Schwefelsäure.

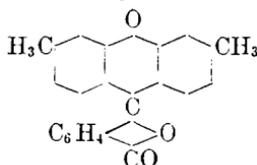
10 g Phthalsäureanhydrid, 20 g *m*-Kresol und 20 g konzentrierte Schwefelsäure oder 20 g Zinntetrachlorid werden in einem Kolben 8—10 Stunden auf 120—130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt gießt man heiß in kochendes Wasser und kocht längere Zeit. Die braun-gefärbte Substanz saugt man ab und wäscht verschiedene Male mit heißem Wasser nach. Ein Versuch, das Produkt in verdünnter Natronlauge zu lösen, ergab, daß nur äußerst wenig von der Substanz in Lösung ging. Es hat sich also in der Hauptsache kein *m*-Kresol-phthalein gebildet, was man zu erhalten hoffte. Man löst nun den Rückstand in einem Gemisch von Benzol und Alkohol und kocht längere Zeit mit Tierkohle. Nach dem Erhalten resultiert ein schön krystallisierter weißer Körper. Die Rohausbeute war ca. 50 %.

Der Körper ist in Äther, Alkohol, Eisessig schwer löslich, dagegen leicht löslich in Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelbgrüner Fluorescenz, woraus man schließen konnte, ein Derivat des Fluorans vor sich zu haben. In der Tat ergab die Analyse, daß der vorliegende Körper die Formel $C_{22}H_{16}O_3$ des 3.6-Dimethyl-fluorans, des Anhydrids des *m*-Kresol-phthaleins, besitzt.

0.1501 g Sbst.: 0.4420 g CO_2 , 0.0658 g H_2O . — 0.2636 g Sbst.: 0.7990 g CO_2 , 0.1222 g H_2O .

$C_{22}H_{16}O_3$. Ber. C 80.48, H 4.98.
Gef. » 80.36, 80.69, » 4.88, 5.16.

Dem Körper kommt also folgende Konstitutionsformel:



zu.

¹⁾ Ann. d. Chem. **202**, 153.

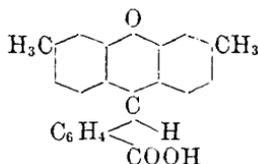
Bentley, Gardner und Weizemann haben als Schmp. 204° angegeben. Wiederholte Schmelzpunktsbestimmungen ergaben jedoch stets den Schmp. 213—214°.

Der in Natronlauge gelöste Körper wird mit Salzsäure wieder ausgefällt. Doch ist die resultierende Menge so gering, daß eine Analyse nicht möglich war. Der nur schwierig krystallisierende Körper zeigt einen Schmelzpunkt, der dem des *o*-Kresolphthaleins sehr nahe kommt. Man darf daraus schließen, daß das *m*-Kresol mit Spuren von *o*-Kresol verunreinigt ist, und daß sich infolgedessen *o*-Kresolphthalein gebildet hat.

Reduktion des 3.6-Dimethyl-fluorans zu Dimethyl-hydrofluoransäure (Anhydrid des *m*-Kresol-phthalins).

10 g 3.6-Dimethylfluoran werden mit 40 g Kalium und 400 ccm Alkohol und Zinkstaub im Überschuß 2—3 Stunden erhitzt, bis eine Probe mit Wasser keine Ausfällung mehr gibt. Die vom Zinkstaub befreite alkoholische Lösung wird mit Wasser versetzt und der Alkohol verdampft. Man fällt dann mit Salzsäure. Der ausfallende weiße Körper ist schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform. Aus Alkohol schieden sich kleine Nadeln vom Schmp. 232° ab.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit gelber Farbe, die beim Erhitzen in rot übergeht. Der Körper löst sich leicht in Alkalien. Konstitution:



0.1027 g Subst.: 0.3016 g CO₂, 0.0513 g H₂O.

C₂₂H₁₈O₃. Ber. C 80.00, H 5.45.

Gef. » 80.14, » 5.55.

Trockne Destillation. Es wurden verschiedene Versuche angestellt, mit Ätzkalk das Dimethylderivat des Xanthons zu erhalten. Es wurden zu diesem Zweck das 3.6-Dimethylfluoran, die 3.6-Dimethylhydrofluoransäure und deren Silber- und Calciumsalz angewandt. Jedoch erhielt man nur einen halbfesten orangegefärbten Körper in sehr geringer Ausbeute, der sich trotz wiederholter Reinigungsversuche nicht rein erhalten ließ, so daß eine Schmelzpunktsbestimmung nicht möglich war. In Lösungsmitteln zeigt der Körper die dem Xanthon eigene Fluorescenz. Man darf wohl annehmen, daß der Körper mit dem von O. Weber¹⁾ nach der Methode von Perkin und Goldschmidt dargestellten 3.6-Dimethyl-xanthon identisch ist

¹⁾ Diese Berichte 25, 1745 [1892].

Untersuchungen über die Fähigkeit des 3.6-Dimethylfluorans, mit Säuren Salze zu bilden.

Es wurde untersucht, ob das 3.6-Dimethylfluoran mit Säuren Salze bildet. Zu diesem Zweck wurden Salzsäure, konzentrierte Schwefelsäure und Pikrinsäure mit dem Fluoran in Reaktion gebracht, jedoch wurden in keinem der drei Fälle Salze erhalten.

Dagegen erhielt man mit Zinntetrachlorid bei Anwesenheit von gasförmiger Salzsäure ein Zinndoppelsalz, welchem nach unten folgender Analyse die Formel:



zukommt.

Dieser Körper wurde erhalten nach einem Verfahren, nach welchem A. Green aus Fluoran ein Zinndoppelsalz bekam. 3 g 3.6-Dimethylfluoran, 60 ccm Methylalkohol und 39 g wasserfreies Zinnchlorid werden nach und nach in Reaktion gebracht. Der Alkohol und das Zinnchlorid wurden portionsweise zu den 3 g Fluoran gegeben, während das Gemisch abwechselnd auf dem Sandbad erhitzt und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt wurde, und zwar so lange, bis alles in Lösung gegangen war. Nach dem Erkalten fällt ein gelber, feinkristallinischer Körper aus, der sich nur aus Alkohol, der stark mit trockenem Salzsäuregas gesättigt ist, umkristallisieren läßt.

Der Körper zeigt den Schmp. 177°.

0.1062 g Sbst.: 0.1648 g CO₂, 0.0277 g H₂O. — 0.1424 g Sbst.: 0.1680 g AgCl.

C₂₂H₁₇O₃SnCl₅. Ber. C 42.24, H 2.72, Cl 28.32.

Gef. » 42.30, » 2.90, » 28.50.

Behandlung des 3.6-Dimethylfluorans mit Brom.

Dibromderivat des 3.6-Dimethylfluorans.

3 g des 3.6-Dimethylfluorans werden heiß in Eisessig gelöst und dieser heißen Lösung eine Lösung von Brom in Eisessig zugegeben. Es findet alsbald eine sehr heftige Reaktion statt, und es fallen gelblich gefärbte Nadeln aus. Diese sind leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Aus Alkohol umkristallisiert, erhält man rein weiße Nadeln vom Schmp. 330°.

Denselben Körper erhält man in der Kälte, wenn man zur Chloroformlösung des 3.6-Dimethylfluorans eine Lösung von Brom in Chloroform bei Gegenwart eines Bromüberträgers (Eisenspäne) gibt.

0.1778 g Sbst.: 0.1341 g AgBr.

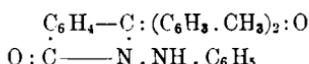
C₂₂H₁₄O₃Br₂. Ber. Br 32.92. Gef. Br 32.83.

Phenylhydrazid des 3,6-Dimethyl-fluorans.

R. Meyer und E. Saul¹⁾ haben das Verhalten von Phenylhydrazin gegen Lactone untersucht und beim Fluoran gefunden, daß bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad keine Einwirkung stattfindet, wohl aber beim Siedepunkt des Phenylhydrazins. Diese Beobachtung wurde auch beim Dimethylfluoran gemacht.

Es wurden 3 g 3,6-Dimethylfluoran mit der entsprechenden Menge Phenylhydrazin einige Stunden im gelinden Sieden erhalten. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mit Alkohol mehrere Male ausgekocht und der Rückstand aus Xylol umkrystallisiert. Es resultiert ein weißer Körper; sehr feine kleine Nadeln vom Schmp. 240°, fast unlöslich in Alkohol und Benzol.

Die Analyse ergab auf die Formel:



stimmende Werte.

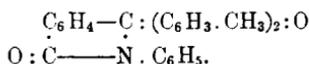
0.1075 g Subst.: 6.4 ccm N (21°, 734 mm).

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 6.70. Gef. N 6.54.

Anilid des 3,6-Dimethyl-fluorans.

Wie das Phenylhydrazin in den Lactonring des 3,6-Dimethylfluorans tritt, so reagiert in gleicher Weise das Anilin mit dem 3,6-Dimethylfluoran. 1 Teil des 3,6-Dimethylfluorans mit 4 Teilen Anilin und 2 Teilen salzsaurem Anilin werden ungefähr 6 Stdn. erhitzt. Mit Wasserdämpfen wird das überschüssige Anilin vertrieben und der restierende Körper abgesaugt. Der wiederholt mit Wasser ausgewaschene Rückstand wird mit Alkohol extrahiert und mit Tierkohle längere Zeit gekocht. Die alkoholische Lösung wird mit Wasser verdünnt und der Alkohol allmählich verdampft, wobei ein stickstoffhaltiger Körper auskrystallisiert. Der Körper ist leicht löslich in allen Lösungsmitteln, ausgenommen in Wasser. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert man den Körper um und erhält kleine weiße Prismen vom Schmp. 229°.

Die Analysenzahlen stimmen auf die Formel:



0.1766 g Subst.: 5.6 ccm N (20°, 740 mm).

$\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 3.48. Gef. N 3.52.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1272 [1893].