

**37. Anna Marie v. dem Knesebeck und Fritz Ullmann:
Untersuchungen in der Xanthon-Reihe.**

[Mitteilung aus dem Technolog. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1921.)

Vor einiger Zeit haben F. Ullmann und W. Schmidt¹⁾ gezeigt, daß die aus Phenol und Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid entstehende 2'-Oxy-3.4.5.6-tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure beim Behandeln mit Alkali in die 5.6.7-Trichlor-xanthon-8-carbonsäure verwandelt wird.

Wir haben diese neue, sehr glatt verlaufende Methode zum Aufbau von Dixanthonen benutzt. Als Ausgangsmaterial diente das nach dem Verfahren von Villiger²⁾ leicht herstellbare 3.6-Dichlor-phthalsäure-anhydrid (I), das durch Behandeln mit *p*-Kresol und Aluminiumchlorid in die 2'-Oxy-5'-methyl-3.6-dichlor-2-benzoyl-benzoesäure (II) übergeht. Diese Säure wird durch Kochen mit Alkali in die 2-Methyl-7-chlor-xanthon-8-carbonsäure (III) verwandelt. Diese Säure enthält ein bewegliches Halogenatom, das bei Gegenwart von Naturkupfer C gegen den Phenolrest ausgetauscht werden kann. Die so gewonnene 2-Methyl-7-phenoxy-xanthon-8-carbonsäure (IV.) läßt sich zum 2-Methyl-dixanthon (V.) kondensieren. Dieses ist schwach gelb gefärbt, läßt sich mit Hydrosulfit nicht verköpern, liefert aber als *o*-Diketon mit Hydrazin das leuchtend gelb gefärbte 2-Methyl-di-xanthon-azin (VI), das rote Salze bildet.

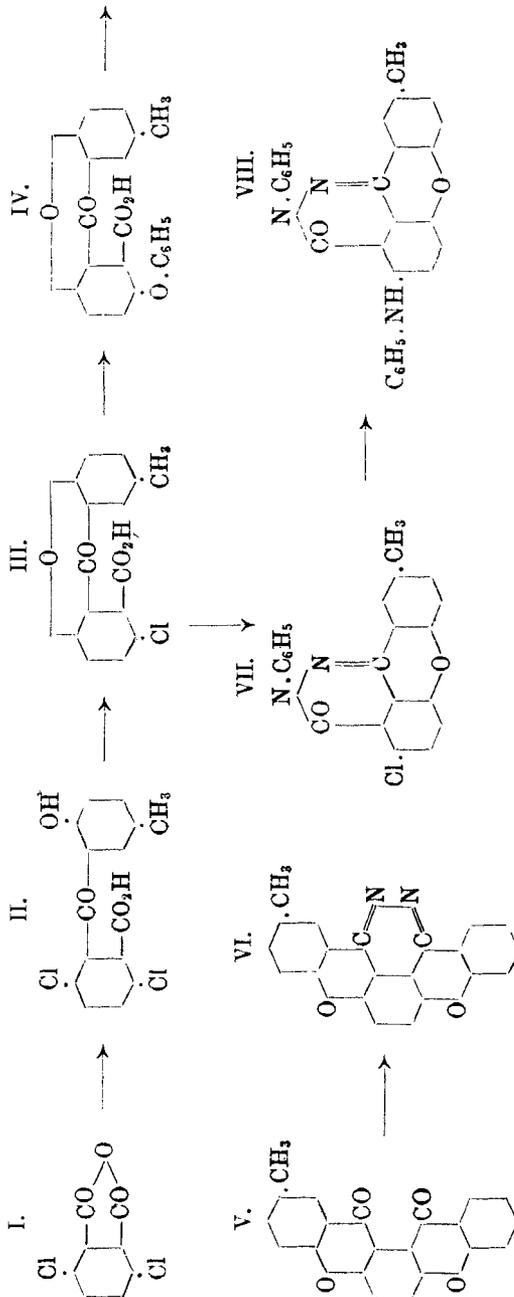
Läßt man auf die 2-Methyl-7-chlor-xanthon-8-carbonsäure (III.) Phenylhydrazin einwirken, so entsteht das gelbe 2-Methyl-7-chlor-*N*-phenyl-pyridazon-xanthon (VII.), das durch Behandeln mit Anilin bei Gegenwart von Naturkupfer C in das kanariengelbe 2-Methyl-7-anilino-*N*-phenyl-pyridazon-xanthon (VIII.) umgewandelt wird.

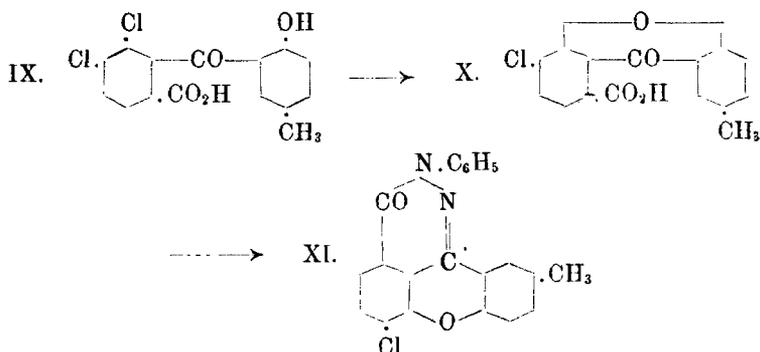
Ebenso wie 3.6-Dichlor-phthalsäure-anhydrid läßt sich 3.4-Dichlor-phthalsäure-anhydrid mit *p*-Kresol kondensieren und die gebildete 2'-Oxy-5'-methyl-5.6-dichlor-2-benzoyl-benzoesäure (IX.) läßt sich entsprechend durch Kochen mit Alkalien in die 2-Methyl-5-chlor-xanthon-8-carbonsäure (X.) verwandeln.

In dieser Verbindung ist, wie zu erwarten, das Chloratom nicht beweglich, und das gleiche gilt für das 2-Methyl-5-chlor-*N*-phenyl-pyridazon-xanthon (XI.).

¹⁾ B. 52, 2098 [1919].

²⁾ B. 42, 3538 [1909].





Beschreibung der Versuche.

1. Kondensation von 3.6-Dichlor-phthalsäure-anhydrid (I.) mit *p*-Kresol: 2'-Oxy-5'-methyl-3.6-dichlor-2-benzoyl-benzoesäure (II.).

Die Kondensation wird zweckmäßig unter Verwendung von Acetylen-tetrachlorid als Lösungsmittel und Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel vorgenommen. Der Eingriff erfolgt ausschließlich in der *ortho*-Stellung zur Hydroxylgruppe, da die entstandene Säure sich fast quantitativ in das entsprechende Xanthon-Derivat verwandeln läßt.

In einem 100 ccm fassenden Rundkolben löst man 5 g gepulvertes 3.6-Dichlor-phthalsäure-anhydrid vom Schmp. 185° in 25 ccm frisch überdestilliertem Acetylen-tetrachlorid. Beim Erkalten scheidet sich ein Teil des Anhydrids wieder aus. Nachdem die Masse Zimmertemperatur angenommen hat, fügt man 5 g *p*-Kresol hinzu und trägt im Verlaufe von 1½ Stdn. portionsweise 15 g Aluminiumchlorid ein. Sowie die Salzsäure-Entwicklung beginnt, verschließt man den Kolben mit einem Rückflußkühler, dem ein Chlorcalcium-Rohr aufgesetzt ist. Die Reaktion beginnt bei gewöhnlicher Temperatur. Nachdem ungefähr die Hälfte des Aluminiumchlorids hinzugefügt ist, bringt man den Kolben in ein Ölbad, dessen Temperatur man langsam auf 115—120° steigert.

Ist alles Aluminiumchlorid eingetragen, so wird die Schmelze noch 3 Stdn. auf 120° gelassen, um alles Aluminiumchlorid zu lösen. Nach Ablauf dieser Zeit hat die Salzsäure-Entwicklung fast ganz aufgehört, und die Farbe des Reaktionsgemisches ist von hellgelb in schwarzbraun übergegangen. Die dunkle, zähflüssige Masse wird heiß in einen größeren Rundkolben gegossen und mit Wasser und etwas Salzsäure zersetzt. Durch Wasserdampf-Destillation entfernt man das Acetylen-tetrachlorid, wobei der zuerst ölige Rückstand allmählich fest und krystallinisch wird.

Die dunkelbraune Rohsäure wird wiederholt mit sehr verdünntem Ammoniak ausgekocht. Aus der gelben ammoniakalischen Lösung

scheidet sich die Carbonsäure nach Zusatz von Salzsäure in Form von Öltropfen ab, die alsbald krystallinisch erstarren. Es wurden 6.2 g sehr reine Säure vom Schmp. 186° gewonnen, d. h. 82.8% d. Th. Zur Analyse wurde die 2'-Oxy-5'-methyl-3.6-dichlor-2-benzoyl-benzoesäure zweimal aus Xylol umkrystallisiert. Man erhält hellbraune Nadeln vom Schmp. 187° (korr.).

0.1200 g Sbst.: 0.2427 g CO₂, 0.0346 g H₂O. — 0.1460 g Sbst.: 0.1285 g AgCl.

C₁₅H₁₀O₄Cl₂ (324.98). Ber. C 55.51, H 3.10, Cl 21.82.

Gef. > 55.16, > 3.22, > 21.76.

Die Säure ist in der Siedehitze unlöslich in Ligroin, wenig löslich in Wasser, löslich in Äther und Benzol, in der Wärme besonders leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Xylol, schon in der Kälte leicht löslich in Pyridin. Die Lösungen sind schwach bräunlich gefärbt. Von konz. Schwefelsäure wird sie mit orangegelber Farbe aufgenommen. Mit Alkalien bildet sie wasserlösliche gelbe Salze und geht bei längerem Kochen in das Xanthon-Derivat über.

Von Weizmann¹⁾ ist 3.6-Dichlor-phthalsäure-anhydrid mit *p* Tolylmethyl-äther in Schwefelkohlenstoff-Lösung ebenfalls unter Verwendung von Aluminiumchlorid kondensiert worden. Er erhielt dabei eine Säure, die er als 3.6-Dichlor-5'(6')-oxy-2-*o*(*m*)-toluyl-benzoesäure bezeichnete. Sie krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen Nadeln und schmilzt bei 173°. Sie ist also anscheinend mit obiger Säure isomer.

2-Methyl-7-chlor-xanthon-8-carbonsäure (III.)

bildet sich aus der eben dargestellten 2'-Oxy-5'-methyl-3.6 dichlor-2-benzoyl-benzoesäure durch Kochen mit Natronlauge, Kalilauge und Kaliumcarbonatlösung. Die besten Ausbeuten liefert folgende Vorschrift: 5 g rohe 2'-Oxy-5'-methyl-3.6-dichlor-2-benzoyl-benzoesäure (Schmp. 186°) werden 2 Stdn. unter Rückfluß mit 50 ccm 20-proz. Kaliumcarbonat-Lösung gekocht. Beim Erkalten scheidet sich aus der braunen Lösung das Kaliumsalz der Xanthon-carbonsäure in hellgelben, verfilzenden Nadeln aus, die allmählich die ganze Masse breitartig erfüllen. Das Kaliumsalz wird abgesaugt und mit 10-proz. Kaliumcarbonat-Lösung so lange ausgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft und geringe Mengen unverändertes Ausgangsmaterial in Lösung gehen. Der feuchte Rückstand wird mit 40 ccm Wasser heiß aufgenommen, die Säure mit Salzsäure als weißes Pulver ausgefällt und von der farblosen Mutterlauge abfiltriert. Nach dem Trocknen ergeben sich 4.1 g Säure vom Schmp. 279°, d. h. 92.37% d. Th. Aus

¹⁾ Soc. 97, 685.

der alkalischen Mutterlauge des Kaliumsalzes konnten mit Salzsäure noch 0.2 g unreine Säure (Schmp. 220—240°) ausgefällt werden.

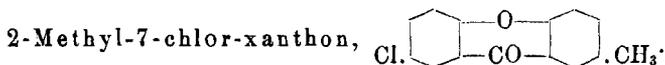
Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Sie bildet hierbei schwach gelbliche Nadeln, die bei 286° (korr.) unter Zersetzung schmelzen.

0.1719 g Sbst.: 0.3916 g CO₂, 0.0473 g H₂O. — 0.1297 g Sbst.: 0.0646 g AgCl.

C₁₅H₉O₄Cl (288.52). Ber. C 62.38, H 3.14, Cl 12.29.

Gef. » 62.13, » 3.08, » 12.34.

Die 2-Methyl-7-chlor-xanthon-8-carbonsäure ist in der Siedehitze unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol, schwer löslich in Chlor-benzol, Xylol, Alkohol und Eisessig, löslich in Nitro-benzol, leicht löslich in Pyridin. Alle Lösungen sind farblos. Von konz. Schwefelsäure wird sie mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz aufgenommen. Die Alkalisalze sind farblos und in Wasser weniger leicht löslich als die Alkalisalze der 2'-Oxy-5'-methyl-3.6-dichlor-2-benzoylbenzoesäure. Das Ammoniumsalz der Xanthonsäure ist löslicher als das Natrium- und Kaliumsalz.



Diese Verbindung entsteht aus vorstehender Säure durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt: 0.5 g 2-Methyl-7-chlor-xanthon-8-carbonsäure vom Schmp. 279° werden so lange auf etwa 280—285° erhitzt, bis sich kein Kohlendioxyd mehr entwickelt. Nach dem Erkalten wird der Rückstand pulverisiert und mit Wasser und Ammoniak gekocht, um unverändert gebliebene Säure zu lösen. Der unlösliche Rückstand beträgt 0.4 g (94.4% d. Th.) und schmilzt bei 164°.

Zur Analyse wird das Methyl-chlor-xanthon zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz krystallisiert in farblosen Nadeln und schmilzt bei 169° (korr.).

0.1300 g Sbst.: 0.0768 g AgCl.

C₁₄H₉O₂Cl (244.52). Ber. Cl 14.50. Gef. Cl 14.61.

Das 2-Methyl-7-chlor-xanthon ist in der Siedehitze unlöslich in Alkalien, schwer löslich in Ligroin, löslich in Alkohol und Eisessig (aus beiden krystallisiert es beim Erkalten in langen, farblosen Spießeln), löslich in Äther, schon in der Kälte löslich in Benzol und sehr löslich in Toluol, Xylol und Pyridin. Die Lösungen sind farblos und zeigen zum Unterschied von Xanthon keinerlei Fluorescenz. Von konz. Schwefelsäure wird die Substanz mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz aufgenommen.

2-Methyl-7-phenoxy-xanthon-8-carbonsäure (IV.).

Zur Herstellung dieser Verbindung erhitzt man in einem Reagensglas 0.5 g wasserfreies Kaliumcarbonat mit 3 g Phenol so lange zum Sieden, bis alles Kaliumcarbonat gelöst und das Wasser entfernt ist. Nach dem Erkalten fügt man 0.5 g 2-Methyl-7-chlor-xanthon-8-carbonsäure und eine Spur Naturkupfer C zu dem Gemisch hinzu und erhitzt zum Sieden, wobei völlige Lösung eintritt. Nach einiger Zeit beginnt sich Kaliumchlorid abzuscheiden. Unter Umrühren wird die Schmelze $\frac{1}{2}$ Stde zum Sieden erhitzt, hierauf in Wasser eingetragen und nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure aufgeköcht, wobei die öligen Tropfen erstarren. Der Rückstand wird in verd. Ammoniak in der Wärme gelöst, und das Natriumsalz der 2-Methyl-7-phenoxy-xanthon-8-carbonsäure mit Natriumcarbonat gefällt. Man saugt das Salz nach dem Erkalten ab, nimmt es mit Wasser auf, filtriert die unlöslichen Verunreinigungen ab und fällt die Säure mit Salzsäure. Man erhält 0.42 g farblose, fast reine 2-Methyl-7-phenoxy-xanthon-8-carbonsäure, die bei 250—285° unter Zersetzung schmilzt. Aus der alkalischen Mutterlauge des Natriumsalzes werden mit Salzsäure 0.09 g weniger reine Säure erhalten. Die Gesamtausbeute beträgt 85% d. Th.

Zur Analyse wird die Substanz wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert (1 g Sbst. löst sich in 125 ccm Alkohol). Sie krystallisiert in farblosen Nadeln. Der Schmp. 270—280° (korr.) der analysenreinen Substanz hängt von der Schnelligkeit des Erhitzens ab, da sich die Verbindung allmählich zersetzt.

0.1727 g Sbst.: 0.4620 g CO₂, 0.0633 g H₂O.

C₂₁H₁₄O₅ (346.11). Ber. C 72.81, H 4.08.

Gef. > 72.96, > 4.10.

Die 2-Methyl-7-phenoxy-xanthon-8-carbonsäure ist in der Siedehitze in Ligroin unlöslich, in Äther fast unlöslich. In der Wärme ist sie schwer löslich in Alkohol, Benzol, Chlorbenzol, Toluol und Xylol, löslich in Eisessig und Nitrobenzol, leicht löslich in Pyridin. Die Lösungen sind farblos. Die Alkalisalze der Säure sind ebenfalls farblos und werden durch Alkaliüberschuß ausgesalzen. Am leichtesten löslich ist das Ammoniumsalz.

2-Methyl-di-xanthon (V.).

Die 2-Methyl-7-phenoxy-xanthon-8-carbonsäure kann durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in 2-Methyl-di-xanthon (V.) verwandelt werden. Bessere Ausbeuten und ein reineres Produkt erhält man aber, wenn man die Säure erst mit Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid verwandelt und daraus mittels Aluminiumchlorid Salzsäure abspaltet.

0.5 g fein pulverisierte und getrocknete 2-Methyl-7-phenoxy-xanthon-8-carbonsäure werden mit 3 ccm Benzol und 0.38 g Phosphorpentachlorid ver-

setzt und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei fast völlige Lösung eintritt. Nach dem Abkühlen wird 1 g fein pulverisiertes Aluminiumchlorid in Anteilen hinzugefügt und unter Rückfluß 15 Min. auf dem Wasserbade weiter erhitzt. Hierauf wird das Reaktionsgemisch mit Eis und Salzsäure zersetzt, das Benzol nach Zugabe von etwas Salzsäure mit Dampf abgeblasen und der Rückstand mit verd. Natronlauge ausgezogen. Es hinterbleiben 0.4 g Dixanthon, d. h. 84% d. Th., die nicht ganz scharf bei 336° schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz erst aus Nitro-benzol und darauf aus Eisessig umkrystallisiert. (Für 1 g Sbst. braucht man 170 ccm Eisessig.) Die Substanz krystallisiert in gelblichen Nadeln und schmilzt bei 349—352° (korr.).

0.1159 g Sbst.: 0.3261 g CO₂, 0.0414 g H₂O.

C₂₁H₁₂O₄ (328.09). Ber. C 76.81, H 3.69.

Gef. » 76.74, » 3.98.

Das 2-Methyl-di-xanthon ist in der Siedehitze unlöslich in Alkalien, Ligroin, Äther, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Xylol, in der Wärme löslich in Eisessig und Pyridin (aus beiden krystallisiert die Substanz in sehr kleinen Nadeln aus). Das Di-xanthon ist in der Kälte etwas, in der Wärme leicht löslich in Nitro- und Chlorbenzol. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und leuchtend grüner Fluorescenz.

2-Methyl-di-xanthon-azin (VI).

Die Kondensation von 2-Methyl-di xanthon (0.2 g) mit Hydrazin-hydrat (0.5 g) erfolgt zweckmäßig durch Erwärmen mit Pyridin (3 ccm) während 10 Min. Es tritt hierbei völlige Lösung ein, das Reaktionsgemisch färbt sich gelb, beginnt nach einiger Zeit grün zu fluorescieren und beim Erkalten scheiden sich gelbe Krystalle aus, so daß die Masse allmählich erstarrt. Nachdem man das Gemisch mit etwas Alkohol verdünnt hat, filtriert man die Krystalle ab, wäscht sie mit etwas Alkohol aus und erhält nach dem Trocknen 0.17 g (d. h. 86% d. Th.) stark gelb gefärbtes Azin, Schmp. 265°. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Verdünnen mit Wasser noch 0.04 g weniger reine Substanz gewinnen (Schmp. 232°).

Zur Analyse wird die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert (0.5 g Sbst. lösen sich in 200 ccm Alkohol). Die Substanz krystallisiert in langen, leuchtend gelben, verfilzten Nadeln vom Schmp. 273° (korr.).

0.1219 g Sbst.: 0.3482 g CO₂, 0.0434 g H₂O. — 0.1416 g Sbst.: 10.8 ccm N (15°, 748 mm).

C₂₁H₁₂O₂N₂ (324.17). Ber. C 77.74, H 3.73, N 8.66.

Gef. » 77.90, » 3.98, » 8.78.

Das 2-Methyl-di-xanthon-azin ist wenig löslich in Ligroin und Äther, löslich in Alkohol und Benzol, leicht löslich in Pyridin, Anilin,

Nitro- und Chlor-benzol. Die Lösungen sind leuchtend gelb gefärbt. Die Lösung in Alkohol und Pyridin und besonders in Chlor-benzol fluoresciert stark grün. Außerdem ist die Substanz löslich in Salzsäure, zerfließlich in Eisessig und konz. Schwefelsäure. Die Lösungen in Säuren sind orangerot gefärbt. Aus der essigsäuren Lösung wird das salzsaure Salz durch konz. Salzsäure völlig ausgefällt.

Das Chlorhydrat des 2-Methyl-di-xanthon-azins fällt auf Zusatz von Salzsäure zur Lösung des Azins in Eisessig in Form roter Nadeln aus, die unter Abspaltung von Salzsäure gegen 271° schmelzen.

0.0788 g Sbst.: 0.0309 g AgCl.

$C_{21}H_{13}O_2N_2Cl$ (360.63). Ber. Cl 9.83. Gef. Cl 9.70.

Kondensation der 2-Methyl-7-chlor-xanthon-8-carbonsäure mit Anilin: 2-Methyl-7-anilino-xanthon.

Kondensiert man die Methyl-chlor-xanthon-carbonsäure mit Anilin bei Gegenwart von Kupfer, so entstehen nur geringe Mengen der gesuchten Methyl-anilino-xanthon-carbonsäure, während hauptsächlich Methyl-anilino-xanthon gebildet wird. In recht guter Ausbeute kann letzteres nach folgender Methode dargestellt werden:

In einem Reagenzglas werden 0.5 g 2-Methyl-7-chlor-xanthon-8-carbonsäure mit 3.7 ccm Anilin, 0.5 g Kaliumacetat und einem Stäbchen Kupferoxyd versetzt und allmählich unter Rühren zum Sieden erhitzt. Das Gemisch färbt sich erst gelb, allmählich braun und wird langsam dünnflüssig. Nach 1½-stündigem Sieden wird die Masse mit etwa 10 ccm Alkohol verdünnt, nach dem Erkalten wird das gelbgrüne, krystallinische Reaktionsprodukt abfiltriert und mit etwas Alkohol ausgewaschen (0.43 g). Das Produkt ist chlorfrei, schmilzt gegen 255° und enthält keinerlei Säure.

Zur Analyse wird die Substanz zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Sie bildet gelbgrüne Nadeln, die bei 255–259° (korr.) schmelzen.

0.1304 g Sbst.: 0.3808 g CO₂, 0.0566 g H₂O. — 0.1148 g Sbst.: 4.6 ccm N (13.5°, 760 mm).

$C_{20}H_{15}O_2N$ (301.16). Ber. C 79.69, H 5.03, N 4.66.

Gef. » 79.64, » 4.86, » 4.72.

2-Methyl-7-anilino-xanthon ist in der Siedehitze unlöslich in Ligroin, sehr wenig löslich in Äther. Es löst sich in der Wärme in Benzol, Pyridin, Alkohol und Eisessig. Die Lösungen sind gelbgrün gefärbt, und besonders die Benzol-Lösung zeigt blaugrüne Fluorescenz. Sehr stark grün fluoresciert die Lösung in konz. Schwefelsäure.

2-Methyl-7-chlor-N-phenyl-pyridazon-xanthon (VII.).

Die Kondensation der 2-Methyl-7-chlor-xanthon-8-carbonsäure (0.5 g) mit Phenyl-hydrazin (3 ccm) erfolgt sehr leicht beim Kochen der Komponenten

während 5 Min. Beim Abkühlen der Schmelze scheiden sich gelbe Krystalle aus, welche die Masse breiartig erfüllen. Nach dem Verdünnen mit etwas Alkohol wird filtriert und mit Alkohol ausgewaschen. Man erhält sehr schöne, leuchtend gelbe, lange Nadeln, die bei 263–265° unter Zersetzung schmelzen (0.52 g).

Das Reaktionsprodukt wird, um geringe Mengen Ausgangsmaterial zu entfernen, mit verd. Alkali ausgekocht und der bei 263–265° schmelzende, sehr reine Rückstand (0.4 g, d. h. 78% d. Th.) für die Analyse aus der 200-fachen Menge Eisessig umkrystallisiert. Hierbei erhält man die Substanz in Form von gelben Nadeln, die bei 264–266° (korr.) schmelzen.

0.1296 g Sbst.: 9.4 ccm N (22°, 752 mm). — 0.2072 g Sbst.: 0.0847 g Ag Cl.

$C_{21}H_{13}O_2N_2Cl$ (360.63). Ber. N 7.79, Cl 9.83.
Gef. » 8.14, » 10.11.

2-Methyl-7-chlor-phenyl-pyridazon-xanthon ist in der Siedehitze unlöslich in Äther, Alkohol und Ligroin. In der Wärme ist es löslich in Eisessig, Benzol und Chlor-benzol mit gelber Farbe, sehr leicht löslich in Nitro-benzol und Anilin, zerfließlich in Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe.

2-Methyl-7-anilino-*N*-phenyl-pyridazon-xanthon (VIII).

Für die Herstellung dieser Verbindung werden 0.5 g 2-Methyl-7-chlor-*N*-phenyl-pyridazon-xanthon durch Kochen mit 5 ccm Anilin gelöst, 0.25 g geschmolzenes Kaliumacetat und eine Spur Kupferacetat hinzugetan und das Reaktionsgemisch über freier Flamme 1 Stde. zum Sieden erhitzt, wobei die Masse gelbgrün wird. Nach dem Erkalten verdünnt man die völlig erstarrte Schmelze mit dem gleichen Volumen Alkohol, setzt einige Tropfen Salzsäure hinzu und filtriert die kanariengelben, bei 252–257° schmelzenden Krystalle ab (0.5 g, d. h. 86% d. Th.).

Zur Analyse wird die Substanz aus der 200-fachen Menge Eisessig umkrystallisiert. Man erhält gelbgrüne, außerordentlich dünne, verfilzte Krystalle vom Schmp. 257–258° (korr.).

0.1400 g Sbst.: 11.95 ccm N (12°, 763 mm).
 $C_{27}H_{19}O_2N_3$ (417.27). Ber. N 10.07. Gef. N 10.16.

Das 2-Methyl-7-anilino-*N*-phenyl-pyridazon-xanthon ist in der Siedehitze wenig löslich in Äther und Ligroin, löslich in Alkohol und Benzol. Die Substanz läßt sich sehr gut aus Eisessig umkrystallisieren. Sie ist schon in der Kälte sehr löslich in Nitro-benzol, Pyridin und Anilin. Die Lösungen sind gelbgrün gefärbt. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelgrün.

Kondensation von 3.4-Dichlor-phthalsäure-anhydrid mit *p*-Kresol: 2'-Oxy-5'-methyl-5.6-dichlor-2-benzoyl-benzoesäure (IX.).

Als Ausgangsmaterial diente rohes, technisches 3.4-Dichlor-phthalsäure-anhydrid vom Schmp. 115—120°, das nicht ganz frei von der isomeren 4.5-Verbindung war. Die Kondensation erfolgte genau nach der bei der isomeren 2'-Oxy-5'-methyl-3.6-dichlor-2-benzoyl-benzoesäure angegebenen Methode. Das Rohprodukt schmolz bei 227—244° und wurde zuerst aus Benzol und dann aus Eisessig umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt auf 265° (korr.) stieg.

0.1284 g Sbst.: 0.1142 g AgCl.

$C_{15}H_{10}O_4Cl_2$ (324.98). Ber. Cl 21.85. Gef. Cl 21.99.

Die 2'-Oxy-5'-methyl-5.6-dichlor-2-benzoyl-benzoesäure ist in der Siedehitze unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol, löslich in Eisessig und Chlor-benzol und schon in der Kälte löslich in Äther und Alkohol. Die Lösungen in Alkali sind gelb gefärbt, von konz. Schwefelsäure wird die Substanz mit braunroter Farbe aufgenommen.

2-Methyl-5-chlor-xanthon-8-carbonsäure (X).

Ebenso leicht wie die 2'-Oxy-5'-methyl-3.6-dichlor-2-benzoyl-benzoesäure geht auch die isomere 2'-Oxy-5'-methyl-5.6-dichlor-2-benzoyl-benzoesäure durch Kochen mit Alkalien in das entsprechende Xanthon-Derivat über.

2.5 g rohe 2'-Oxy-5'-methyl-5.6-dichlor-2-benzoyl-benzoesäure werden mit 25 ccm 20-proz. Kaliumcarbonat-Lösung 2½ Stdn. unter Rückfluß im Ölbade zum Sieden erhitzt, wobei sich aus der braungefärbten Lösung alsbald Kry-
stalle des Kaliumsalzes der 2-Methyl-5-chlor-xanthon-8-carbonsäure aus-
scheiden. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, das Kaliumsalz mit 10-proz. Kaliumcarbonat-Lösung ausgewaschen und mit Salzsäure zersetzt. Ausbeute 2 g, d. h. 90% d. Th.

Zur Analyse wird die Säure zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Die Substanz krystallisiert in hellbraunen Nadeln vom Schmp. 289—295° (korr.).

0.1233 g Sbst.: 0.0619 g AgCl.

$C_{15}H_9O_4Cl$ (288.52). Ber. Cl 12.29. Gef. Cl 12.41.

Die 2-Methyl-5-chlor-xanthon-8-carbonsäure ist in der Siedehitze unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Pyridin, Nitro- und Chlor-benzol. In Ammoniak ist die Säure gut löslich; auf Zusatz von Soda oder Natronlauge scheidet sich das schwer lösliche Natriumsalz ab. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kräftig gelb gefärbt und zeigt grüne Fluorescenz. Beim Kochen mit Anilin bei Gegenwart von Kupfer bleibt die Substanz unverändert.

2-Methyl-5-chlor-*N*-phenyl-pyridazon-xanthon (XI.)

entsteht beim kurzen Kochen der Säure mit der 2.5 fachen Menge Phenyl-hydrazin. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich das reine Pyridazon-Derivat ab. Schmp. 266—271°, korr. Die Substanz ist heller gefärbt als die isomere Verbindung und krystallisiert aus Eisessig in langen, dünnen Nadeln.

0.1839 g Sbst.: 0.0745 g AgCl. — 0.1193 g Sbst.: 8 ccm N (13.5°, 763.6 mm).

$C_{21}H_{13}O_2N_2Cl$ (360.63). Ber. Cl 9.83, N 7.79.

Gef. » 10.02, » 7.94.

Das 2-Methyl-5-chlor-*N*-phenyl-pyridazon-xanthon ist auch in der Siedehitze unlöslich in Ligroin, Äther und Alkohol, läßt sich aber gut aus Benzol und Eisessig umkrystallisieren. Es löst sich schon in der Kälte etwas und in der Wärme sehr leicht in Anilin, Pyridin, Nitro- und Chlor-benzol. Alle Lösungen sind schwach gelb gefärbt. Von konz. Schwefelsäure wird die Substanz mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz aufgenommen; in Alkalien ist sie unlöslich. Beim Kochen mit Anilin wird sie nicht verändert.

38. Erich Schmidt und Rudolf Wilkendorf: Zur Kenntnis der Nitro- und Amino-glykole. (II. Mitteilung¹⁾.)

[Aus d. Chem. u. Pharmazeut. Institut d. Univ. Berlin.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1921.)

Im Anschluß an die Gewinnung des Nitro-²⁾ bzw. Amino-trimethylenglykols³⁾ haben wir uns mit der Synthese der höheren Homologen beschäftigt, von denen das 3-Nitro- bzw. 3-Amino-pentandiol-(2.4) darzustellen gelungen ist.

Als Ausgangsmaterial dient das durch Kondensation von Acetaldehyd und Nitro-methan leicht zugängliche 1-Nitro-propanol-2⁴⁾ (I.), dessen Natriumverbindung (II.) durch Behandlung mit Chlor in das 1-Chlor-1-nitro-propanol-2 (III.) übergeht.

Diese Verbindung besitzt noch ein Wasserstoffatom an dem mit der Nitrogruppe verbundenen Kohlenstoffatom und vermag sich daher mit einem Mol. Acetaldehyd zum 3-Chlor-3-nitro-pentandiol-(2.4) (IV.) zu kondensieren. Durch katalytische Reduktion bei

¹⁾ Die Abhandlung: »Über einige Derivate des Trimethylenglykols«, B. 52, 389 ff. [1919], wird hiermit nachträglich als Mitteilung I. bezeichnet.

²⁾ E. Schmidt und R. Wilkendorf, B. 52, 395 ff. [1919].

³⁾ B. 52, 398 [1919].

⁴⁾ L. Henry, Bl. [3] 13, 999 [1895].