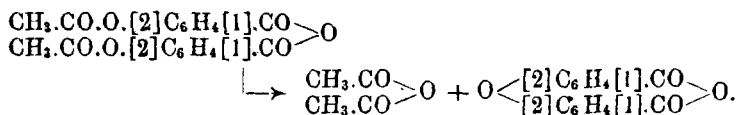


84. Richard Anschütz und Walter Glaasen: Über die Disalicylsäure oder Anhydro-salicylsäure und ihre Umwandlung in Xanthon-4-carbonsäure.

[Mitteilung aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 18. Januar 1922.)

In einer Abhandlung: »Über ein neues Disalicylid«, hatte R. Anschütz¹⁾ mitgeteilt, daß er anfangs geneigt war, das durch Destillation des Aspirins unter vermindertem Druck neben dem bei 199—200° schmelzenden Einhorn-Pfeifferschen Disalicylid erhaltene neue, bei 213° schmelzende Disalicylid für das noch unbekannte Disalicylsäure-anhydrid zu halten. Beeinflußt war diese Auffassung durch den Verlauf der Destillation des Aspirins unter vermindertem Druck insofern, als neben Essigsäure und Essigsäure-anhydrid ansehnliche Mengen von Salicylsäure übergehen. Das spricht für die Zwischenbildung von Acetylsalicylsäure-anhydrid aus zwei Mol. Aspirin unter Abspaltung von Wasser, bewirkt durch ein drittes Molekül Aspirin, das dabei in Salicylsäure und Essigsäure zerfällt. Aus dem Acetylsalicylsäure-anhydrid könnte sich dann durch Abspaltung von Essigsäure-anhydrid bei höherer Temperatur das Disalicylsäure-anhydrid bilden:



In der Tat entsteht aus Acetylsalicylsäure-anhydrid bei der Destillation unter vermindertem Druck, wie R. Anschütz und Hans Jansen feststellten, neben Essigsäure-anhydrid ein Gemenge des bei 199—200° und des bei 213° schmelzenden Disalicylids.

Der Fortgang dieser Untersuchungen, vor allem die Beobachtung, daß das Einwirkungsprodukt von Methylalkohol auf das bei 213° schmelzende Disalicylid identisch ist mit dem Methylester der Salicyl-salicylsäure oder des Diplosals, bewies, daß in ihm das wahre Disalicylid vorlag. R. Anschütz schlug daher für das bei 213° schmelzende Disalicylid den Namen α -Disalicylid und für das bei 199—200° schmelzende Einhorn-Pfeiffersche Disalicylid die Bezeichnung β -Disalicylid vor.

R. Anschütz hält es für möglich, daß beim Erhitzen von Acetylsalicylsäure-anhydrid und von Aspirin unter vermindertem Druck sich zwar zunächst Disalicylsäure-anhydrid bildet, aber bei so hoher

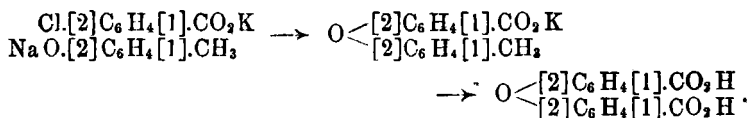
¹⁾ B. 52, 1875 [1919].

Temperatur, daß es sich sofort in ein Gemisch von α - und β -Disalicylid umlagert.

Um diese Annahme experimentell zu prüfen, war es nötig, die Disalicylsäure oder Anhydro-salicylsäure¹⁾ synthetisch darzustellen, sie nach bekannten Methoden in ihr Anhydrid umzuwandeln und dessen Verhalten bei der Destillation unter vermindertem Druck zu untersuchen.

Dazu boten sich folgende Wege: 1. Man konnte versuchen, aus *o*-Chlor-nitro-benzol und *o*-Nitro-phenolkalium den *o,o'*-Dinitro-phenoläther darzustellen und ihn nach bekannten Reaktionen in Disalicylsäure umzuwandeln.

2. Man konnte die bereits von Fritz Ullmann und Marguerite Zlokasoff²⁾ aus *o*-chlor-benzoesaurem Kalium und *o*-Kresol-natrium mit »Naturkupfer C« bei 200° dargestellte *o*-Tolyl-salicylsäure mit Kaliumpermanganat zu der gesuchten Disalicylsäure zu oxydieren:



3. Man konnte versuchen, aus *o*-Brom-benzoensäure-methylester und Salicylsäure-methylester-kalium mit »Naturkupfer C« unmittelbar zum Disalicylsäure-methylester zu gelangen.

Den letzten der drei Wege hatten bereits R. Anschütz und Hans Jansen eingeschlagen und gefunden, daß das Kondensationsprodukt von *o*-Brom-benzoensäure-methylester und Salicylsäure-methylester-kalium mit »Naturkupfer C« keine einheitliche Verbindung darstellt und die Ausbeute noch dazu sehr gering ist.

Der zweite Weg konnte so viel rascher zum Ziel führen, als der erste, daß wir ihn einschlugen. Wir gelangten so in der Tat ohne besondere Schwierigkeit von der *o*-Tolyl-salicylsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zu der gesuchten Disalicylsäure oder Anhydro-salicylsäure. Diese erste Phenoläther-dicarbonssäure kennzeichneten wir durch Darstellung mehrerer Salze und Ester, ihres Chlorids, Amids und Anilids.

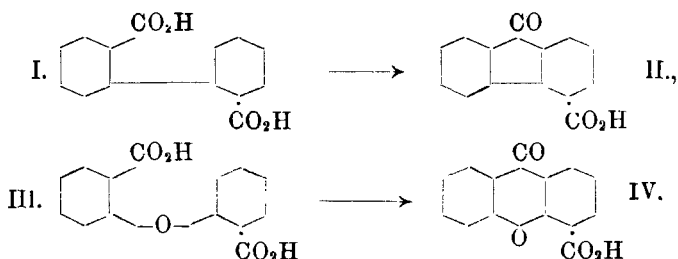
¹⁾ In der vorhergehenden Abhandlung schlug ich vor, die Diglykolsäure auch Anhydro-glykolsäure zu nennen, weil sich mit der Vorsilbe »Di« keine Namen für gemischte Äthersäuren bilden ließen, wie es die dort beschriebene Anhydro-oxyessig-oxybrenztraubensäure ist. Aus demselben Grunde kann man auch die Phenoläthersäuren als Anhydrosäuren auffassen und so für die Disalicylsäure den Namen Anhydro-salicylsäure bilden.

²⁾ B. 38, 2111 [1905].

Die Disalicylsäure unterscheidet sich von der Diphensäure nur durch das zu beiden Carboxylen *ortho*-ständige Brückensauerstoffatom. Da die Diphensäure, wie R. Anschütz¹⁾ gezeigt hat, mit Acetylchlorid und mit Essigsäure-anhydrid leicht Diphensäure-anhydrid gibt, so konnte man erwarten, daß auch die der Diphensäure ähnliche Disalicylsäure auf diese Weise in ihr Anhydrid umgewandelt werden würde. Allein Acetylchlorid wirkt viel schwerer auf Disalicylsäure ein, als auf Diphensäure und in ganz anderer Richtung. Unter diesen Umständen entsteht aus der Disalicylsäure glatt die ebenfalls noch nicht bekannte dem Disalicylsäure-anhydrid isomere Xanthon-4-carbonsäure, von der zur näheren Kennzeichnung eine Reihe von Salzen, einige Ester, das Chlorid, das Amid und das Anilid bereitet wurden. Auch die Einwirkung wasserfreier Oxalsäure auf Disalicylsäurechlorid führte statt zum Disalicylsäure-anhydrid zu der Xanthon-4-carbonsäure.

Der Umwandlung von Disalicylsäure in Xanthon-4-carbonsäure entspricht völlig der Übergang von Diphensäure (I.) in Diphenylenketon-*o*-carbonsäure (II.), den C. Graebe und Mensching²⁾ durch konz. Schwefelsäure bewirkten, wobei sie anfangs die bei 217° schmelzende Diphenylenketon-*o*-carbonsäure für das bei 213° schmelzende Diphensäure-anhydrid hielten — ein Irrtum, den C. Graebe und Aubin³⁾ später aufklärten.

In der Tat geht auch die Disalicylsäure (III.), mit konz. Schwefelsäure behandelt, in Xanthon-4-carbonsäure (IV.) über. Folgende Schemata, in denen die an den Benzolringen stehenden Wasserstoffatome weggelassen sind, veranschaulichen diese Beziehungen:



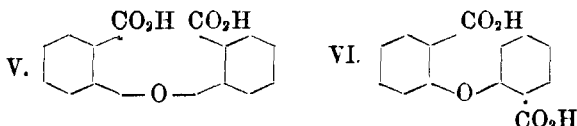
Das Diphensäure-anhydrid enthält einen siebengliedrigen Ring, der sich leicht bildet, während das Disalicylsäure-anhydrid einen achthgliedrigen Ring aufweisen würde, der sich unter den bis jetzt eingehaltenen Reaktionsbedingungen nicht bildet. Dem fünfgliedrigen Diphenylenketon-Ring der Diphenylenketon-carbonsäure entspricht der

¹⁾ B. 10, 326, 1884 [1877].

²⁾ B. 13, 1302 [1880]. ³⁾ B. 20, 845 [1887]; A. 247, 257 [1888].

sechsgliedrige Xanthon-Ring oder Diphenylenketon-oxyd-Ring der Xanthon-4-carbonsäure. Beide Ringe entstehen gleich leicht, der Xanthon-Ring wohl noch leichter als der Diphenylenketon-Ring.

Wie für die Diphensäure, so wären auch für die Anhydro-salicylsäure zwei räumliche Formeln in Betracht zu ziehen, einmal das *cis*-Schema (V.), bei dem sich die Carboxyle in für Anhydridbildung reaktionsgünstiger Lage befinden und dann das *trans*-Schema (VI.), in dem das eine Carboxyl in einer für die Xanthon-Bildung reaktionsgünstigen Lage steht:



C. Graebe¹⁾ hat bereits für die Diphensäure die beiden entsprechenden Schemata erörtert und kam zu dem Ergebnis, daß sie als identisch zu betrachten seien. Nimmt man unbehinderte Drehbarkeit der Carboxylphenyle um die Bindungslinien des Brückensauerstoffatoms an, so wird nur dann Kondensation unter Xanthonring-Bildung eintreten, wenn sich das Anhydro-salicylsäuremolekül in *trans*-Lage (VI.) befindet.

Trotzdem braucht man die Annahme nicht aufzugeben, daß beim Erhitzen von Aspirin unter vermindertem Druck doch zunächst das noch unbekannte Disalicylsäure-anhydrid auftritt. Allein, wenn man dieses Anhydrid darstellen will, so wird man von Substanzen ausgehen müssen, die schon die Anhydrid-Gruppe $O:C.O:C:O$ enthalten, wie dem Acetyl-salicylsäure-anhydrid $[CH_3.CO.O.[2]C_6H_4[1].CO]_2O$. Daraus müßte das Disalicylsäure-anhydrid entstehen, wenn es gelänge, bei Temperaturen Essigsäure-anhydrid abzuspalten, bei denen sich noch keine Disalicylide bilden.

Beschreibung der Versuche.

o-Tolyl-salicylsäure, $CH_3.[1]C_6H_4[2].O.[2]C_6H_4[1].CO_2H$, Schmp. 133.5°, bereitet man nach der Vorschrift von Fritz Ullmann und Marguerite Zlokasoff²⁾. Die dazu nötige *o*-Chlorbenzoesäure stellt man nach Graebe³⁾ aus Anthranilsäure dar, für die wir der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik auch an dieser Stelle Dank sagen. Zweckmäßig nimmt man sowohl die Darstellung der Kupferchlorür-Lösung als den Ersatz der Diazogruppe durch Chlor in einer Kohlensäure-Atmosphäre vor. Das *o*-Kresol bezogen

¹⁾ B. 20, 848 [1887]. ²⁾ B 38, 2111 [1905]. ³⁾ A. 276, 56 [1893].

wir von der Firma Dr. Raschig in Ludwigshafen im Zustand gewährleiteter Reinheit. Das zur Erleichterung der Umsetzung des Kalium *o*-chlorbenzoats mit dem *o*-Kresolnatrium nötige »Naturkupfer C« wird durch Behandlung mit Äther von Spuren anhängenden Fettes befreit. Die Bildung des *o*-tolyl-salicylsauren Natriums erfolgt bei 150°. Die Ausbeute aus 50 g Kalium-*o*-chlorbenzoat betrug 45 g reine *o* Toly-salicylsäure.

Disalicylsäure, Anhydro-salicylsäure, $O[[2]C_6H_4[1].CO_2H]_2$, wird in fast der berechneten Menge folgendermaßen erhalten: Man löst die *o*-Tolyl-salicylsäure (11.4 g) in Kalilauge (2.8 g KOH in 100 ccm H_2O) in einem geräumigen offenen Rundkolben auf und läßt durch einen Tropftrichter innerhalb 9 Stdn. eine Lösung von Kaliumpermanganat (17.6 g) in Wasser (280 ccm) zutropfen. Ein durch eine Turbine betriebener Rührer hält die auf einem lebhaft siedenden Wasserbad erwärmte Reaktionsflüssigkeit in starker Bewegung. Nach Beendigung der Oxydation läßt man absitzen, filtriert von dem Mangansuperoxyd ab, wäscht es mehrfach mit Wasser aus und entfärbt durch Schwefeldioxyd das schwach carmoisinrot gefärbte Filtrat, aus dem konz. Salzsäure die Disalicylsäure als weißen Niederschlag ausfällt.

Die Disalicylsäure oder Anhydro-salicylsäure ist leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Essigsäure, in der Hitze löst sie sich in Äther, Paraldehyd, Acetylen-tetrachlorid und Nitro-benzol, unlöslich ist sie in Wasser, Benzol, Toluol, Ligroin, Chloroform, Essigsäure-äthylester und Pyridin. Die erst gefällte Säure schmolz unter Zersetzung bei 224—225°, aus Acetylen-tetrachlorid einmal umkrystallisiert, wird sie in weißen, nadelförmigen, bei 230° unter Zersetzung schmelzenden Krystallen erhalten. Zu den folgenden analytischen Bestimmungen diente zweimal aus Acetylen-tetrachlorid umkrystallisierte, bei 100° getrocknete Säure.

0.2192 g Sbst. gelöst in Äthylalkohol verbrauchten mit Phenol-phthalein als Indicator 17.65 ccm $\frac{1}{10}$ -Kalilauge (Faktor 0.958).

$C_{14}H_{10}O_5$. Ber. Mol.-Gew. 258.15. Gef. Mol.-Gew. 258.6.

0.1592 g Sbst.: 0.3801 g CO_2 , 0.0576 g H_2O . — 0.2015 g Sbst.: 0.4819 g CO_2 , 0.0733 g H_2O .

$C_{14}H_{10}O_5$. Ber. C 65.1, H 3.9.

Gef. » 65.1, 65.2, » 4.05, 4.07.

Disalicylsaures Silber, $C_{14}H_8O_5Ag_2$, fällt als weißer, krystallinischer Niederschlag aus, wenn man eine neutrale Lösung von Ammonium-disalicylat in eine Silberlösung fließen läßt.

0.6165 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.2864 g Ag.

$C_{14}H_8O_5Ag_2$. Ber. Ag 45.72 Gef. Ag 45.4.

Disalicylsaures Calcium, $C_{14}H_8O_5Ca + H_2O$, bildet durch Versetzen einer Calciumnitrat-Lösung mit einer neutralen Lösung von Ammoniumdisalicylat dargestellt, einen weißen, körnig-kristallinen Niederschlag. Das gefällte Calciumsalz ist schwerlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und enthält ein Molekül Krystallwasser.

0.3236 g lufttr. Ca-Salz bei 100° : 0.0203 g H_2O .

$C_{14}H_8O_5Ca + H_2O$. Ber. H_2O 6.0. Gef. H_2O 6.27.

0.2924 g Ca-Salz (wasserfrei): 0.0543 g Ca O.

$C_{14}H_8O_5Ca$. Ber. Ca 13.52. Gef. Ca 13.27.

Disalicylsaures Kupfer, $C_{14}H_8O_5Cu$, wird beim Fällen einer Lösung von Kupfersulfat mit einer Lösung von Ammoniumdisalicylat frei von Krystallwasser als blaßgrüner Niederschlag erhalten, der sich in kochendem Wasser löst und in Alkohol unlöslich ist.

0.2314 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0573 g Cu O.

$C_{14}H_8O_5Cu$. Ber. Cu 19.88. Gef. Cu 19.73.

Disalicylsäure-chlorid, $O[[2]C_6H_4[1].CO.Cl]_2$, Schmp. 161° , erhält man durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (8.5 g) auf mit etwas Acetylen-tetrachlorid aufgeschlämmte Disalicylsäure (5 g). Ohne Wärmezufuhr löst sich die Disalicylsäure unter Entwicklung von Chlorwasserstoff auf. Man destilliert das Phosphoroxychlorid und das Acetylen-tetrachlorid unter stark vermindertem Druck ab und löst den Rückstand in wenig Acetylen-tetrachlorid unter Erwärmung auf. Aus der durch Eiswasser abgekühlten Lösung scheidet sich das Disalicylsäure-chlorid in weißen, sternförmig gruppierten Nadelchen ab, die man absaugt und zur Entfernung anhängenden Acetylen-tetrachlorids mit trockenem Chloroform wäscht; sie schmelzen bei 161° .

0.201 g Sbst. verbrauchten, nach Baubigny und Chavannes Vorschrift¹⁾ behandelt, 135.25 ccm $\frac{1}{10}$ -Silberlösung.

$C_{14}H_8O_2Cl_2$. Ber. Cl 24.04. Gef. Cl 23.8.

Disalicylsäure-methylester, $O[[2]C_6H_4[1].CO_2CH_3]_2$, Schmp. 65.5° , wird erhalten, wenn man Disalicylsäure (5 g) in *n*-Kalilauge auflöst, hierauf Dimethylsulfat (8.8 g) hinzugibt und 1 Stde. auf der Schüttelmaschine durcheinander mischt. Der Ester scheidet sich zunächst ölig ab, wird bald krystallinisch und bildet, aus Methylalkohol umkrystallisiert, weiße, nadelförmige kleine Krystalle.

0.2007 g Sbst.: 0.4917 g CO_2 , 0.0848 g H_2O .

$C_{16}H_{14}O_5$. Ber. C 67.1, H 4.9.

Gef. » 66.83, » 4.7.

Disalicylsäure-äthylester, $O[[2]C_6H_4[1].CO_2C_2H_5]_2$, Sdp.₁₂ 220° , entsteht aus dem Disalicylsäure-chlorid durch Umsetzung mit Äthylalkohol und bleibt nach dem Abdestillieren des überschüssigen

¹⁾ Ch. Z. 1911, 450.

Alkohols als Öl zurück. Der Ester ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Acetylen-tetrachlorid; er destilliert unzersetzt unter 12 mm Druck bei 220° (Ölbad-Temperatur 280°).

0.1324 g Sbst.: 0.3336 g CO₂, 0.0688 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₅. Ber. C 68.8, H 5.7.

Gef. » 68.74, » 5.82.

Disalicylsäure-amid, O[[2]C₆H₄[1].CO.NH₂]₂, fällt zusammen mit Salmiak aus, wenn man unter guter Kühlung trocknes Ammoniakgas in die Lösung des Chlorids in Acetylen-tetrachlorid einleitet. Den entstandenen Niederschlag saugt man ab und trocknet ihn in einem mit Paraffin und Schwefelsäure beschickten Vakuum-Exsiccator. Das nach Verdunsten des anhängenden Acetylen-tetrachlorids erhaltene Reaktionsprodukt wird durch Waschen mit Wasser vom Salmiak befreit und das getrocknete Amid aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Es bildet kleine, weiße, nadelförmige Krystalle, die bei 265° schmelzen, in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Toluol und Chloroform unlöslich sind, sich aber wenn auch schwer in heißem Acetylen-tetrachlorid und Nitro-benzol lösen.

0.1435 g Sbst.: 0.3441 g CO₂, 0.0621 g H₂O. — 0.1512 g Sbst.: 15.1 ccm N (19°, 746 mm).

C₁₄H₁₂O₃N₂. Ber. C 65.6, H 4.7, N 10.9.

Gef. » 65.42, » 4.84, » 11.21.

Disalicylsäure-anilid, O[[2]C₆H₄[1].CO.NH.C₆H₅]₂, stellt man durch allmähliches Versetzen einer Lösung von Anilin in Chloroform mit einer Lösung von Disalicylsäure-chlorid in Acetylen-tetrachlorid dar, wobei man die sich stark erwärmende Reaktionsmasse kräftig schüttelt. Durch Behandeln mit Wasser befreit man das abfiltrierte trockne Reaktionsprodukt von salzsaurem Anilin und krystallisiert das Disalicylsäure-anilid aus Alkohol um, aus dem es sich in vierseitigen, glänzenden Blättchen abscheidet. Das bei 194—195° schmelzende Disalicylsäure-anilid ist unlöslich in Chloroform, löslich in Alkohol und in siedendem Acetylen-tetrachlorid.

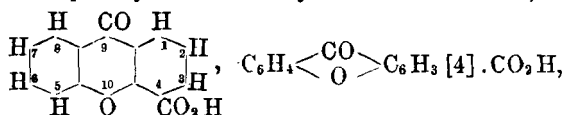
0.115 g Sbst.: 0.3243 g CO₂, 0.0514 g H₂O. — 0.1539 g Sbst.: 9.1 ccm N (19°, 746 mm).

C₂₆H₂₀O₃N₂. Ber. C 76.5, H 4.9, N 6.8.

Gef. » 76.72, » 5.0, » 6.6.

Xanthon-4-carbonsäure,

Diphenylenketonoxyd-4-carbonsäure,



Schmp. 289°, entsteht bei der Einwirkung von Acetylchlorid sowie

von konz. Schwefelsäure auf Disalicylsäure und bei der Umsetzung von Disalicylsäure-chlorid mit wasserfreier Oxalsäure.

Zur Darstellung der Xanthon-4-carbonsäure erhitzt man Disalicylsäure (11 g) mit einem Überschuß von Acetylchlorid (50 ccm) im geschlossenen Rohr auf 170°. Beim Öffnen des Rohres entweicht unter starkem Druck Chlorwasserstoff in Strömen. Der Rohrinhalt bestand aus einer etwas grünlich gefärbten, krystallinischen Masse. Nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Nitro-benzol und Abwaschen der letzten Teilchen des anhaftenden Lösungsmittels mit Chloroform bildet die Xanthon-4-carbonsäure fast farblose, verfilzte, kleine, bei 289° schmelzende Nadeln. Die Ausbeute ist nahezu die berechnete.

In derselben Weise, wie C. Graebe und Ch. Aubin durch Erhitzen der Diphensäure mit Schwefelsäure während 5—10 Min. auf 150° die Diphenylenketon-4-carbonsäure erhielten, entsteht aus der Disalicylsäure oder Anhydrosalicylsäure die Xanthon-4-carbonsäure. Man gießt die erkaltete, dunkelfarbige Reaktionsmasse auf Wasser, filtriert die rohe Xanthon-4-carbonsäure ab, löst sie in Alkalilauge, kocht die alkalische Lösung mit Tierkohle und scheidet aus der entfärbten, filtrierten Lösung mit Salzsäure die Xanthon-4-carbonsäure, gemischt mit Disalicylsäure, aus. Durch Auskochen mit wenig Acetylen-tetrachlorid, in dem die Disalicylsäure leichter löslich ist, und mehrfaches Umkrystallisieren aus Acetylen-tetrachlorid gewinnt man die so dargestellte Xanthon-4-carbonsäure rein.

Versetzt man eine Lösung von Disalicylsäure-chlorid (aus 5 g Säure hergestellt) in Acetylen-tetrachlorid mit der berechneten Menge (1.6 g) im Vakuum bei 130° entwässerter Oxalsäure, so findet erst beim Erwärmen auf 145° die Einwirkung statt. Unter Entwicklung von Chlorwasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd verschwand die Oxalsäure. Beim Abdestillieren des Acetylen-tetrachlorides unter vermindertem Druck beginnt bald die Xanthon-4-carbonsäure auszukrystallisieren.

Die Xanthon-4-carbonsäure ist leicht löslich in siedendem Eisessig, Cumol, Nitro-benzol, Anisol und Phenetol, wenig löslich in siedendem Alkohol und Acetylen-tetrachlorid, unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Paraldehyd und Benzol. In kalter, konz. Schwefelsäure löst sie sich unter gelbgrüner Färbung auf. Diese Lösung zeigt, wie die des Xanthons, in Schwefelsäure eine starke Fluorescenz. Auf Zusatz von Wasser fällt die Xanthon-4-carbonsäure unverändert wieder aus. Die Xanthon-4-carbonsäure ist außerordentlich beständig, sie destilliert unter gewöhnlichem Druck unzersetzt.

Die Säure selbst und ihre Abkömmlinge sind schwer verbrennlich und wurden daher bei der Elementaranalyse mit gepulvertem Bleichromat gemischt.

0.1228 g Sbst.: 0.317 g CO₂, 0.0392 g H₂O. — 0.2012 g Sbst.: 0.5185 g CO₂, 0.0619 g H₂O.

C₁₄H₉O₄. Ber. C 70.0, H 3.3.
Gef. » 70.4, 70.3, » 3.5, 3.44.

Xanthon-4-carbonsaures Silber, C₁₄H₇O₄Ag, bildet, wie das Silbersalz der Disalicylsäure dargestellt, einen krystallinischen, weißen Niederschlag. Das Salz ist frei von Krystallwasser und in Wasser unlöslich.

0.2859 g Sbst.: 0.0885 g Ag.
C₁₄H₇O₄Ag. Ber. Ag 31.09. Gef. Ag 30.96.

Xanthon-4-carbonsaures Calcium, [C₁₄H₇O₄]₂Ca, wird aus dem in Wasser gelösten Ammoniumsalz durch Zusatz einer wäßrigen Lösung von Calciumnitrat als weißer, schwerer Niederschlag gefällt, der sich in Wasser sehr wenig und in Alkohol gar nicht löst.

0.4587 g Sbst.: 0.0445 g CaO.
C₂₈H₁₄O₈Ca. Ber. Ca 7.73. Gef. Ca 7.54.

Xanthon-4-carbonsaures Kupfer, [C₁₄H₇O₄]₂Cu + H₂O, fällt beim Versetzen einer wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit einer Kupfersulfatlösung als dunkelgrün gefärbter Niederschlag aus.

0.4362 g lufttr. Cu-Salz bei 100°: 0.0254 g H₂O.
C₂₈H₁₄O₈Cu + H₂O. Ber. H₂O 5.9. Gef. H₂O 5.83.

0.4215 g wasserfreies Cu-Salz: 0.0611 g CuO.
C₂₈H₁₄O₈Cu. Ber. Cu 11.73. Gef. Cu 11.58.

Xanthon-4-carbonsäure-chlorid, C₁₃H₇O₂[4].CO.Cl, Schmp. 165°, kann man aus der freien Säure (5 g) sowohl mit Phosphorpentachlorid (4.5 g) als mit Thionylchlorid (12 g) bereiten, indem man die in Acetylen-tetrachlorid aufgeschlammte Säure mit dem einen oder dem anderen der beiden Chloride erwärmt, bis Lösung eingetreten ist. Man destilliert unter vermindertem Druck das Phosphoroxchlorid oder das Thionylchlorid ab und bringt das in Acetylen-tetrachlorid gelöste Xanthon-4-carbonsäure-chlorid durch Abkühlung zur Krystallisation. Durch Erhitzen mit der äquimolekularen Menge wasserfreier Oxalsäure geht das Chlorid in die Xanthon-4-carbonsäure über.

0.2215 g Sbst. verbrauchten, nach Baubigny und Chavannes Vorschrift behandelt, 8.65 cem ⁿ/₁₀-Silbernitrat-Lösung.

C₁₄H₇O₂Cl. Ber. Cl 13.58. Gef. Cl 13.85.

Xanthon-4-carbonsäure-methylester, C₁₃H₇O₂[4].CO₂CH₃, Schmp. 146.5°, bildet sich leicht, wenn man die Lösung von Xanthon-4-carbonsäure (3.6 g) in etwas mehr als der berechneten Menge ⁿ/₁₀-Kalilauge auflöst, Dimethylsulfat (4 g) hinzufügt und 2 Stdn. auf der Schüttelmaschine durcheinander mischt. Noch während des Schüttelns erstarrt der zunächst ölig ausfallende Ester. Man saugt

die Masse ab, wäscht mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser, trocknet und krystallisiert sie aus absolutem Methylalkohol um. Man erhält auf diese Weise den Xanthon-4-carbonsäure-methylester in zolllangen, etwas gelblich gefärbten nadelförmigen Krystallen, die bei 146.5° schmelzen; er ist unlöslich in Wasser, löslich in Methylalkohol und Acetylen-tetrachlorid.

0.1618 g Sbst.: 0.4195 g CO_2 , 0.0581 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 70.9, H 3.9.

Gef. » 70.73, » 4.02.

Xanthon-4-carbonsäure-äthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_2[4].\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Schmp. 123° , wurde aus dem Silbersalz durch Erhitzen mit Jodäthyl bereitet und dem Jodsilber durch Erwärmen mit Äther entzogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers und des Überschusses von Jodäthyl hinterbleibt der Ester als gelbes Krystallpulver. Aus absolutem Äthylalkohol krystallisiert der Ester in gelblichen, mikroskopisch-kleinen Nadeln.

0.1653 g Sbst.: 0.4352 g CO_2 , 0.066 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 71.6, H 4.5.

Gef. » 71.82, » 4.47.

Xanthon-4-carbonsäure-amid, $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_2[4].\text{CO}.\text{NH}_2$, entsteht neben Salmiak als schweres, weißes Pulver, wenn man trocknes Ammoniakgas in eine Lösung von Xanthon-4-carbonsäure-chlorid in Acetylen-tetrachlorid einleitet. Von Salmiak getrennt, bildet das Amid eine in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche Substanz, die über 320° unter Zersetzung schmilzt.

0.1212 g Sbst.: 0.3112 g CO_2 , 0.0412 g H_2O . — 0.1807 g Sbst.: 6.3 ccm N (19° , 750 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 70.3, H 3.7, N 5.8.

Gef. • 70.05, » 3.8, • 5.44.

Xanthon-4-carbonsäure-anilid, $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_2[4].\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 252° , fällt zusammen mit salzsaurem Anilin aus, wenn man eine Lösung von Xanthon-4-carbonsäure-chlorid in Acetylen-tetrachlorid in eine Lösung von Anilin in Chloroform fließen läßt. Wie das Disalicylsäure-anilid herausgearbeitet, bildet das Xanthon-4-carbonsäure-anilid, aus absol. Alkohol umkrystallisiert, weiße, glänzende, büschelförmig gruppierte Nadeln, die sich leicht in siedendem Acetylen-tetrachlorid und in Nitro-benzol lösen.

0.1304 g Sbst.: 0.3658 g CO_2 , 0.0493 g H_2O . — 0.1137 g Sbst.: 4.2 ccm N (15° , 750 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 76.2, H 4.1, N 4.4.

Gef. » 76.53, » 4.23, • 4.2.