

Der Rückstand krystallisierte (Tierkohle) aus heißem Alkohol. Farblose Plättchen vom Schmp. 108—109⁰. Ausbeute 1.5 g.

3.616 mg Sbst.: 7.765 mg CO₂, 1.612 mg H₂O. — 2.138 mg Sbst.: 1.270 mg BaSO₄.
C₃₈H₃₈O₁₄S₂ (782.4). Ber. C 58.28, H 4.89, S 8.19. Gef. C 58.57, H 4.99, S 8.16.

$[\alpha]_D^{20} = (+3.060 \times 1.5106) : (1 \times 0.0410 \times 1.5175) = +74.3^0$ (Chloroform).

Der 1.6-Dibenzoyl-ditoluolsulfonyl-anhydro-mannit blieb unter den gleichen Versuchs-Bedingungen unangegriffen. Das Tetratoluolsulfoprodukt wurde ebenfalls nicht verändert, wenn die Behandlung nur bei Wasserbad-Temperatur erfolgte.

246. E. Gottesmann: Über ein neues Kondensationsmittel zur Darstellung von Benzo- γ -pyronen und ihren Derivaten, sowie über die Wirkungsweise der Sulfo-essigsäure bei Acetylierungen.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 13. Juli 1933.)

Die Kondensationen: Aryl-salicylsäuren \rightarrow Dibenzo- γ -pyrone, β -Aryloxy-acrylsäuren \rightarrow Benzo- γ -pyrone, β -Aryloxy-propionsäuren \rightarrow Benzo- γ -pyranone wurden bisher mit den verschiedensten wasserentziehenden Mitteln durchgeführt, so mit P₂O₅¹⁾, PCl₅²⁾, PCl₅ + AlCl₃³⁾, H₂SO₄⁴⁾, ZnCl₂⁵⁾ usw. In der vorliegenden Untersuchung wird ein neues Kondensationsmittel beschrieben, das alle oben erwähnten Reaktionen bewerkstelligt, und dessen Anwendung in jeder Hinsicht vorteilhafter ist als das Arbeiten nach den bisher gebräuchlichen Verfahren. Der Ausgangspunkt für diese Arbeit war die vor etwa zwei Jahren gemachte Entdeckung von H. Liebermann⁶⁾, der bei den Kondensationen von *p*-Diaryloxy-dioxy-terephthalsäuren mittels Benzoylchlorids Schwefelsäure als Katalysator erfolgreich angewendet hatte. Ich bin von dieser Entdeckung ausgegangen und habe als das geeignetste Mittel zur Ausführung aller oben erwähnten Reaktionen ein Gemisch festgestellt, das aus Acetylchlorid + $\frac{1}{40}$ seines Gewichtes an konz. Schwefelsäure besteht.

Statt H₂SO₄ kann man als ein mindestens gleichwertiges Mittel Überchlorsäure dem Acetylchlorid zusetzen⁷⁾. An Stelle von Acetylchlorid lassen sich auch andere organische Säurehalogenide bzw. -anhydride anwenden. Es wurden einige Versuche mit Substanzen wie Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid und Benzoylchlorid angestellt, die sowohl in Gegenwart von H₂SO₄ als auch von HClO₄ als äußerst wirksame Kondensationsmittel erkannt wurden. Das Acetylchlorid ist ihnen nur seines niedrigen Siedepunktes wegen vorzuziehen.

Das neue Mittel liefert sehr gute Ergebnisse auch in den Fällen, in denen die meisten anderen wasser-bspaltenden Mittel wegen der geringen Widerstandsfähigkeit der zu kondensierenden Substanzen nicht angewendet werden können. Man erhält nach der neuen Arbeitsweise sehr reine Endprodukte in fast immer quantitativer Ausbeute. Ein weiterer wichtiger

¹⁾ Tschitschibabin, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 1185 [1911].

²⁾ Ruhemann, B. **46**, 3384 [1913]. ³⁾ Ullmann, B. **38**, 2111 [1905].

⁴⁾ Graebe, B. **21**, 501 [1888]. ⁵⁾ Pfeiffer, Oberlin, B. **57**, 208 [1924].

⁶⁾ Noch nicht veröffentlicht.

⁷⁾ vergl. Smith, Orton, Journ. chem. Soc. London **95**, 1060 [1909].

Vorteil der neuen Methode ist die einfache Ausführung des Ringschlusses, die sehr wenig Zeit in Anspruch nimmt.

Es sind im Laufe dieser Arbeit folgende Aryl-salicylsäuren zu Xanthonen und folgende Diaryl-phthalsäuren zu Dixanthonen kondensiert worden:

Ausgangssubstanz	Endprodukt	Ausbeute	Reaktionsdauer
Phenyl-salicylsäure	Xanthon	100%	5 Min.
<i>o</i> -Methoxyphenyl-salicylsäure	4-Methoxy-xanthon	100%	5 Min.
β -Naphthyl-salicylsäure	1.2-Benzo-xanthon	100%	5 Min.
4.6-Diphenoxy-isophthalsäure	Dixanthon	100%	15 Min.
<i>p</i> -Diphenoxy-dioxy-terephthalsäure	9.10-Dioxy-dixanthon	60%	45 Min.

Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit und schlechtere Ausbeute bei der Darstellung des 9.10-Dioxy-dixanthons läßt sich mit der sterischen Behinderung der Carboxylgruppe durch den *ortho*-ständigen Substituenten (Hydroxylgruppe) erklären. Diese Erscheinung steht im Einklang mit einer Reihe bereits veröffentlichter Beobachtungen⁸⁾, ferner mit den von H. Simonis⁹⁾ bei der Aufspaltung der Chromone mit verd. NaOH gemachten Feststellungen.

Im Verlauf weiterer Untersuchungen über die Kondensationswirkungen des Gemisches H₂SO₄-Acetylchlorid sind folgende Synthesen durchgeführt worden:

Ausgangssubstanz	Endprodukt	Ausbeute	Reaktionsdauer
β -Phenoxy-acrylsäure (<i>cis</i>)	Chromon	100%	10 Min.
Phenoxy-fumarsäure	Chromon-2-carbonsäure	100%	10 Min.
β -Phenoxy-propionsäure	Chromanon	25%	15 Min.
Hydrochinon- <i>O</i> -monopropionsäure	6-Oxy-chromanon	25%	15 Min.
Hydrochinon- <i>O, O'</i> -dipropionsäure .	Dichromanon	10%	30 Min.

Die geringen Chromanon-Ausbeuten lassen sich mit der für die Durchführung der Ringschlüsse weniger günstigen räumlichen Lagerung der Carboxylgruppe in der gesättigten Seitenkette erklären. Man bekommt übrigens mit anderen kondensierenden Mitteln auch kaum bessere Ausbeuten¹⁰⁾.

Die β -Phenoxy-acrylsäure ist während dieser Arbeit erstmalig synthetisiert worden. Sie wurde durch Anlagerung von Natriumphenolat an den Propiolsäure-ester und nachfolgende Verseifung dargestellt. Dabei wurde die von Ruhemann¹¹⁾ für diese Art von Reaktionen gegebene Vorschrift dadurch erheblich verbessert, daß man nicht den reinen Ester, sondern seine etwa 20-proz. ätherische Lösung dem Natriumphenolat zugab. Hierdurch wurden folgende Vorteile erzielt: 1) Bei der Zugabe des esterhaltigen Äthers zum Phenolat trat keine Verfärbung des Reaktionsgemisches ein, und das entstandene Produkt brauchte nicht destilliert zu werden.

⁸⁾ Literatur-Zusammenstellung über diese Erscheinung: H. Meyer, Org.-chem. Methodik 4, 634 [1922]. ⁹⁾ B. 50, 779 [1917].

¹⁰⁾ Pfeiffer, Oberlin, B. 57, 208 [1924], 58, 1947 [1925].

¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London 77, 984, 1119, 1179 [1900].

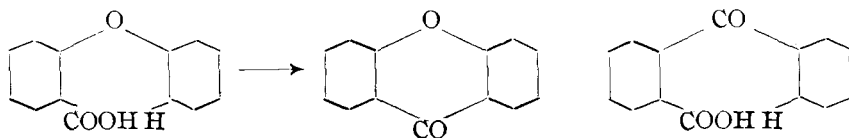
2) Die Reaktion verlief nicht so heftig, und es bildeten sich keine Nebenprodukte (z. B. durch doppelte Anlagerung des Phenolats¹²⁾. 3) Der entstandene Ester wurde etwa 10-mal schneller und vollständig beim Schütteln mit konz. wäßriger Kalilauge gelöst. Das beim Ansäuern erhaltene Produkt, das sich, wie erwartet¹³⁾, als die *cis*- β -Phenoxy-acrylsäure erwies, war analysenrein.

Nach dieser neuen Vorschrift ist auch die Phenoxy-fumarsäure (aus Natriumphenolat + Brom-fumarsäure-ester) mit Erfolg dargestellt worden.

Die Überführung der β -Phenoxy-acrylsäure (*cis*-Form) mit Hilfe von Acetylchlorid- H_2SO_4 in das Chromon stellt die direkte Synthese des Chromons dar, die theoretisch schon 1917 von H. Simonis¹⁴⁾ vorausgesehen wurde, die während dieser Arbeit aber zum ersten Male gelungen ist. Es ist somit die dritte Chromon-Synthese durchgeführt worden. Bisher wurde das Chromon auf dem Umweg über seine 2-Carbonsäure¹⁵⁾ oder sein 2.3-Dihydro-Derivat¹⁶⁾ (Chromanon) dargestellt. Entsprechende Versuche zur Synthetisierung der Flavone werden zur Zeit ausgeführt.

Im weiteren Verlauf dieser Untersuchung versuchte ich, die *o*-Benzoylbenzoesäure durch Behandlung mit Acetylchlorid- H_2SO_4 in Anthrachinon überzuführen. Hier versagte aber das Kondensationsmittel. Das Mißlingen dieses Ringschlusses ist um so erstaunlicher, als bei Anwendung von konz. H_2SO_4 als kondensierendes Agens kein Unterschied zwischen den Reaktionen: Phenyl-salicylsäure - H_2O = Dibenzopyron, Benzoylbenzoesäure - H_2O = Anthrachinon festzustellen ist, da beide unter denselben Bedingungen vor sich gehen.

Um diese Tatsache zu erklären, nahm ich an, daß das neue Kondensationsmittel hauptsächlich zur Schließung von pyron-artigen Ringen befähigt ist. Der Hauptgrund für diese Bevorzugung der Pyron-Ringschlüsse dürfte der folgende sein: Bei zwei benachbarten Benzol-Ringen wird die Reaktion zwischen der Carboxylgruppe des einen und dem Kern-Wasserstoffatom des anderen durch eine zu dem Wasserstoffatom *ortho*-ständige positive Gruppe (Aryloxy- oder Alkyloxygruppe) begünstigt, durch eine negative (Carbonyl) aber gehemmt.



Die in dieser Arbeit beschriebenen Ringschlüsse wurden mit einem Mittel erzielt, dessen starke kondensierende Eigenschaften bisher unbeachtet geblieben sind. Es sind nämlich in der Literatur nur wenige Kondensationen erwähnt, die mit Hilfe von Acyl-anhydriden (Acylchloriden) und konz. Schwefelsäure durchgeführt werden können. So erhält man z. B. beim Kochen

¹²⁾ Ruhemann, Stapleton, Journ. chem. Soc. London **77**, 1179 [1900].

¹³⁾ Ruhemann, Journ. chem. Soc. London **77**, 1119 [1900].

¹⁴⁾ H. Simonis, Die Chromone. S. 8 und 12.

¹⁵⁾ Ruhemann, Stapleton, l. c., Heywang, Kostanecki, B. **35**, 2889 [1902].

¹⁶⁾ Arndt, B. **58**, 1612 [1925]; Krollpfeiffer, B. **58**, 2698 [1925].

von Acetanhydrid mit H_2SO_4 das Dimethyl-pyron¹⁷⁾: $2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Ferner gelingt es nach Schneider¹⁸⁾, mit Hilfe von Sulfo-essigsäure und Acetanhydrid die Phenol-äther in Pyryliumverbindungen überzuführen¹⁹⁾. Es ist bemerkenswert, daß auch bei diesen Reaktionen die Bildung von sauerstoff-haltigen Sechsringen stattfindet. Abgesehen von diesen Reaktionen und den noch nicht veröffentlichten Arbeiten von H. Liebermann (s. S. 1068) sind Gemische von organischen Säure-chloriden bzw. -anhydriden mit H_2SO_4 (HClO_4) nicht als Kondensations-, sondern als Acylierungsmittel benutzt worden.

Über die Ursache der katalytischen Wirkung von H_2SO_4 bei Acylierungen sind verschiedene Vermutungen ausgesprochen worden. Franchimont²⁰⁾, Skraup²¹⁾, Thiele²²⁾, Stillich²³⁾ und andere waren der Ansicht, daß die beschleunigende Wirkung der H_2SO_4 bei Acetylierungen (in der Kälte) auf der intermediären Bildung der Acetyl-schwefelsäure beruht, aus der sich dauernd Schwefelsäure regeneriert. Dies sollte die Tatsache erklären, daß schon Spuren von H_2SO_4 den gewünschten Zweck erfüllen können²¹⁾: $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{Cl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H} + \text{HCl}$, $\text{K}\cdot\text{OH} + \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H} = \text{K}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Dagegen haben Bergmann und Radt²⁴⁾ angenommen, daß es sich bei dem Beschleunigungsprinzip nicht um eine „chemische“ Verbindung zwischen dem Acetylchlorid bzw. Acetanhydrid und H_2SO_4 handelt, sondern nur um eine additionelle Verbindung. Sie stützten sich dabei auf Versuche von Reverdin²⁵⁾, Wegscheider, Späth²⁶⁾, Aschan, Europäus²⁷⁾, sowie auf eigene Untersuchungen²⁴⁾. Die katalytischen Eigenschaften bei den Acylierungen schrieben sie Körpern zu, die sie zum Teil krystallin erhalten haben, und die folgendermaßen zusammengesetzt sind: Acyl-chlorid, H_2SO_4 bzw. Acyl-anhydrid, H_2SO_4 .

Diese zwei einander gegenüberstehenden Theorien übertrug W. Schneider²⁸⁾ auf die Sulfo-essigsäure, die sich beim Erhitzen von H_2SO_4 mit Acetylchlorid bzw. Acetanhydrid bildet²⁹⁾, und deren beschleunigende Wirkung bei den Acetylierungen schon seit längerer Zeit bekannt war³⁰⁾. Nach den Untersuchungen von Schneider²⁸⁾ ist das wirksame Prinzip bei den Acetylierungen in der Hitze (mittels Acetanhydrids + H_2SO_4) eine Sulfo-essigsäure-Verbindung, u. zw. entweder die Acetyl-sulfoessigsäure (analog Franchimont-Stillich), $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, oder eine Sulfo-essigsäure-Acetanhydrid-Additionsverbindung (analog Bergmann-Radt), $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}\cdot\text{HO}_3\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$. Schneider hatte keine Versuche angestellt, um sich für eine dieser zwei Theorien entscheiden zu können. Dagegen gelang es mir, mit Hilfe der neu ausgeführten Kondensationen den experi-

17) Skraup, Pringlinger, Monatsh. Chem. **31**, 363 [1910]; Philippi, Seka, B. **54**, 1089 [1921]. 18) B. **54**, 1484, 2285 [1921], **55**, 2775 [1922].

19) s. Dilthey, Journ. prakt. Chem. [2] **94**, 53 [1916], **95**, 107 [1917].

20) Compt. rend. Acad. Sciences **89**, 711 [1879], **92**, 1054 [1881]; B. **12**, 1941 [1879].

21) Monatsh. Chem. **19**, 458 [1898].

22) A. **311**, 341 [1900] (zusammen mit Winter).

23) B. **38**, 1241 [1905].

24) B. **54**, 1653 [1921].

25) Helv. chim. Acta **1**, 205 [1918], **2**, 729 [1919].

26) Monatsh. Chem. **30**, 830 [1909]. 27) B. **46**, 2163 [1913]. 28) B. **55**, 1892 [1922].

29) Compt. rend. Acad. Sciences **92**, 1054 [1881].

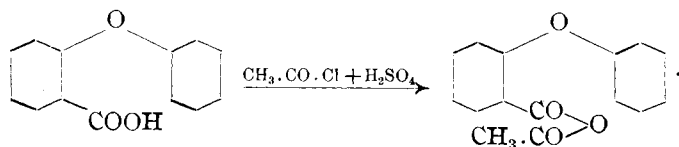
30) z. B. Stillich, B. **38**, 1241 [1905]; Knorr, Hörlein, Staubach, B. **42**, 3511 [1909].

mentellen Beweis dafür zu liefern, daß die Annahme von katalytisch wirkenden Additionsverbindungen die richtigere sei³¹⁾.

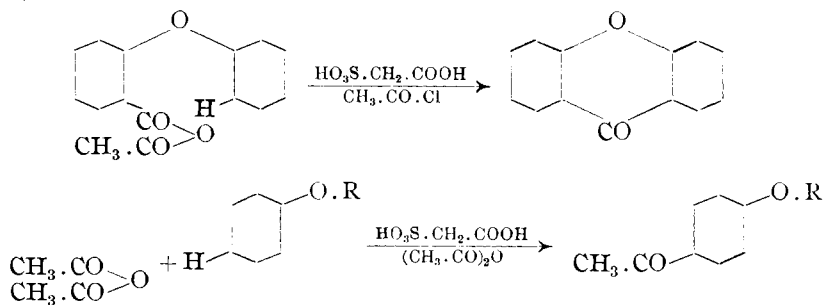
Zunächst versuchte ich festzustellen, welche Essigsäure-H₂SO₄-Verbindung (Acetyl-schwefelsäure oder Sulfo-essigsäure) sich bei den Ringschlüssen als wirksam erweist. Es sind nämlich bei der Anwendung von Acetylchlorid + Schwefelsäure jedesmal beide Substanzen in dem Reaktionsgemisch vorhanden, da sie bei den betreffenden Versuchs-Bedingungen (50–60°, 5–15 Min.) durch Einwirkung von Acetylchlorid (Acetanhydrid) auf H₂SO₄ gebildet werden.

Der Schwefelsäure selbst kann man die kondensierende Wirkung nicht zuschreiben, da sonst das Mißlingen der Anthrachinon-Synthese völlig unverständlich wäre (s. S. 1170). Bei der experimentellen Untersuchung fand man, daß die Sulfo-essigsäure die Pyron-Ringschlüsse leicht bewerkstelligt. Es ist deswegen nicht gelungen festzustellen, ob auch die Acetyl-schwefelsäure bei diesen Reaktionen wirksam ist, da sie kaum völlig frei von Sulfo-essigsäure erhalten werden kann.

Die mittels Acetylchlorids (Acetanhydrids) und Sulfo-essigsäure mit großer Leichtigkeit bewirkten Pyron-Ringschlüsse beweisen, daß das wirksame Prinzip dieses Gemisches eine Sulfo-essigsäure-Additionsverbindung sein muß; denn das Zustandekommen der Kondensation läßt sich mit der Einwirkung einer Acetylverbindung (Acetyl-sulfoessigsäure), die nur acetylierend wirken kann, nicht erklären. Danach könnte man sich den Reaktionsverlauf der Kondensation einer Aryl-salicylsäure zum Xanthon folgendermaßen erklären: Zunächst bildet sich ein gemischtes Anhydrid:



Das Auftreten solcher Verbindungen bei Acetylierungen ist schon öfters beobachtet worden³¹⁾. Die nunmehr folgende Umsetzung zwischen der Anhydridgruppe und dem heteronuclearen Wasserstoffatom wird durch die Sulfo-essigsäure bewirkt. Diese Reaktion ist der von Schneider³²⁾ analog:



³¹⁾ z. B. Askenasy, Meyer, B. **26**, 1365 [1893].

³²⁾ B. **54**, 1484, 2285 ff. [1921], **55**, 1892, 2775 [1922], **56**, 1786 [1923]; A. **432**, 297 [1923], **438**, 147 [1924].

Die Wirkungsweise der Sulfo-essigsäure bei diesen Kondensationen dürfte von der des Aluminiumchlorids bei der Reaktion von Friedel-Crafts nicht sehr verschieden sein, wie ja überhaupt zwischen den Acetylierungen mit Sulfo-essigsäure + Acetanhydrid und denen mit Acetylchlorid + AlCl_3 (FeCl_3) eine große Ähnlichkeit besteht. Die Gleichartigkeit dieser Reaktionen ist besonders auffallend bei den Versuchen von Dilthey³³⁾ und Schneider³⁴⁾, bei denen der eine mit Hilfe von FeCl_3 + Acetanhydrid zu denselben Körpern gelangte (Pyryliumverbindungen aus Phenol-äthern) wie der andere, der Sulfo-essigsäure-Acetanhydrid anwendete. Der Unterschied zwischen der Einwirkung der Metallchloride und der Sulfo-essigsäure besteht darin, daß diese nicht imstande ist, stabile Molekülverbindungen mit den entstehenden Kondensationsprodukten zu bilden, so daß schon eine geringe Menge Sulfo-essigsäure die Reaktion zum Abschluß bringen kann. Ferner übt die Sulfo-essigsäure eine schwächere Wirkung aus als das AlCl_3 . Sie vermag deswegen, die Acetylgruppe nur an bevorzugten Stellen (Stellung 3 bei Chromonen³⁵⁾) einzuführen. So kann sie z. B. nur diejenigen Kern-Wasserstoffatome durch Acetogruppen ersetzen, die in *para*-Stellung zu einer Alkyloxygruppe stehen, und die also einen beträchtlichen Grad an Beweglichkeit besitzen³⁶⁾. Auch vermag die Sulfo-essigsäure nur in wenigen Fällen, Methoxygruppen zu entmethylieren³⁵⁾.

Die Wirkungsweise der Überchlorsäure als Katalysator bei den Ringschluß-Reaktionen ist wahrscheinlich der der H_2SO_4 analog³⁷⁾. Das Pyridin als Katalysator versagt bei den Pyron-Ringschlüssen vollkommen. Schließlich wurde noch die Einwirkung von Acetylchlorid (ohne Katalysator) auf Aryl-salicylsäuren untersucht. Nach längerem Kochen sind nur Spuren von Xanthonen gebildet worden.

Beschreibung der Versuche.

Kondensation von Aryl-salicylsäuren zu Xanthonen.

Die Aryl-salicylsäuren (Phenyl-, *o*-Methoxyphenyl- und β -Naphthyl-salicylsäure) wurden nach der Vorschrift von Ullmann³⁸⁾ dargestellt. 1 g der trocknen Säure wurde dann mit einer Mischung von 10 ccm Acetylchlorid und 5 Tropfen H_2SO_4 übergossen. Sie ging dabei mit gelber Farbe rasch in Lösung. Man erhitzte nunmehr die Flüssigkeit 5 Min. an einem absteigenden Kühler so, daß der größte Teil des Acetylchlorids unter schwachem Sieden abdestillierte. Der Rest (etwa 3 ccm) wurde unter starker Kühlung tropfenweise mit Wasser verseift. Dabei fand ein Farbumschlag (gelb \rightarrow farblos) statt. Die heiße essigsäure Lösung des Xanthons wurde allmählich mit heißem Wasser versetzt, wobei schöne weiße Krystalle ausfielen. Nach dem Erkalten filtrierte man ab, wusch mit Wasser und trocknete. Die Ausbeute an den so dargestellten, analysenreinen Xanthonen betrug 95–100% d. Th.

³³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **94**, 53 [1916]. ³⁴⁾ B. **54**, 1484 [1921].

³⁵⁾ Schneider, Kunau, B. **54**, 2302 [1921].

³⁶⁾ Schneider, Seebach, B. **54**, 2298 [1921]; s. auch Schneider, Kraft, B. **55**, 1892 [1922].

³⁷⁾ Entgegen der Anschauung von Diels u. Alder, B. **60**, 716 [1927].

³⁸⁾ B. **38**, 2111 [1905].

1 g 4.6-Diphenoxy-isophthalsäure³⁹⁾ wird mit einer Mischung von 20 ccm Acetylchlorid und 10 Tropfen H_2SO_4 15 Min. am Rückflußkühler erhitzt. Dabei findet eine Abscheidung von weißen Krystallen des Dixanthon statt. Sie werden nach dem Abkühlen mittels eines Gooch-Tiegels abfiltriert und mit Acetylchlorid und Äther nachgewaschen. Die Ausbeute an analysenreinem Dixanthon ist quantitativ.

0.1455 g Sbst.: 0.4072 g CO_2 , 0.0437 g H_2O .

$C_{20}H_{10}O_4$ (314). Ber. C 76.43, H 3.18. Gef. C 76.33, H 3.34.

2 g der *p*-Diphenoxy-dioxy-terephthalsäure⁴⁰⁾ werden mit 20 ccm Acetylchlorid und 10 Tropfen H_2SO_4 45 Min. am Rückflußkühler gekocht. Dabei scheiden sich gelbe Krystalle aus der sich immer dunkler färbenden Lösung ab. Nach dem Abkühlen filtriert man durch einen Gooch-Tiegel und wäscht mit Acetylchlorid und Äther nach. Das so erhaltene 9.10-Diacetoxy-dixanthon ist analysenrein. Ausbeute: 1.35 g = 60% d. Th.

Das 9.10-Diacetoxy-dixanthon wird in 20 ccm H_2SO_4 eingetragen und durch Verreiben vollständig in Lösung gebracht. Die dunkelgrüne Flüssigkeit wird langsam in 200 ccm Wasser eingegossen, die ausgefallenen roten Flocken werden abfiltriert und mit viel heißem Wasser gewaschen. Die erhaltene, leuchtend rote Masse wird getrocknet und aus Anilin umkrystallisiert. Ausbeute an 9.10-Dioxy-dixanthon⁴¹⁾ = 100%.

0.1269 g Sbst.: 0.3216 g CO_2 , 0.0345 g H_2O .

$C_{20}H_{10}O_6$ (346). Ber. C 69.36, H 2.89. Gef. C 69.12, H 3.02.

Synthese der β -Phenoxy-acrylsäure (*cis*-Form),

$$\begin{array}{c} H-C-COOH \\ || \\ H-C-O-C_6H_5 \end{array}$$

In einen mit einem Rückflußkühler versehenen 500-ccm-Rundkolben, in dem sich 24 g Natriumphenolat befinden, wird durch einen Trichter eine 20-proz. ätherische Lösung von Propiolsäure-äthylester⁴²⁾ (20 g) in 4 Portionen hineingegeben. Die Addition des Phenolats an den Ester geht unter lebhaftem Sieden des Äthers vor sich und wird durch Erhitzen auf dem Wasserbade (15 Min.) und durch lebhaftes Schütteln vervollständigt. Das farblose Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen mit verd. HCl angesäuert, die ätherische Schicht abgetrennt und mit 100 ccm 5-proz. KOH und dann mit Wasser gewaschen. Nachdem der Äther abgedampft ist, wird der zurückgebliebene Ester in 25 ccm warmer (40°) 50-proz. Kalilauge durch 3-stdg. Schütteln aufgelöst. Nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung mit HCl werden die ausgefallenen Krystalle abgenutscht, getrocknet und aus Ligroin (Sdp. 70–80°) gelöst: Farblose, lange Prismen, die bei 129° schmelzen. Löslichkeit der (*cis*-) β -Phenoxy-acrylsäure in siedendem Ligroin = 2%. Bei etwa 180° zersetzt sich die Säure, wobei

³⁹⁾ Dargestellt nach Eckert, Seidel, Journ. prakt. Chem. [2] **102**, 350 [1921].

⁴⁰⁾ Dargestellt nach Gottesmann, Diplomarbeit an der Techn. Hochschule Berlin [1931].

⁴¹⁾ Lewin, Diplomarbeit an der Techn. Hochschule Berlin [1928].

⁴²⁾ Günstigste Darstellungsweise: Dibrom-bernsteinsäure aus Fumarsäure + Br_2 nach Eichelberger, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1320 [1926]. Daraus das saure acetylen-dicarbonsaure Kalium nach Becker, van der Zanden, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 776 [1928]. Daraus Propiolsäure nach Perkin jun., Simonsen, Journ. chem. Soc. London **91**, 816 [1907]. Daraus Propiolsäure-ester nach Moureu, Bongrand, Ann. Chim. Phys. [9] **14**, 47 [1920].

sie wahrscheinlich in den Phenyl-vinyl-äther übergeht⁴³⁾. Sie ist gut löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, so in Alkohol, Eisessig, Benzol, CCl_4 , Äther. In kaltem Wasser und Ligroin ist die Phenoxy-acrylsäure sehr schwer löslich. Die Schwefelsäure nimmt mit schwach gelber Farbe auf, wobei eine Zersetzung eintritt.

0.1350 g Sbst.: 0.3247 g CO_2 , 0.0619 g H_2O . — 0.1142, 0.2736 g Sbst. in 18.77 g Benzol: $\Delta = 0.186^0$, 0.461⁰.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ (164). Ber. C 65.85, H 4.88, Mol.-Gew. 164.

Gef. „ 65.59, „ 5.09, „ 167.5, 162.

Das Kaliumsalz bildet kleine, farblose Nadeln.

0.2371 g Sbst.: 0.1019 g K_2SO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{K}$ (202.1). Ber. K 19.35. Gef. K 19.29.

Direkte Synthese des Chromons: 1 g (*cis*-) β -Phenoxy-acrylsäure wird mit 10 ccm Acetylchlorid und 5 Tropfen H_2SO_4 am absteigenden Kühler 10 Min. zum Sieden erhitzt. Aus der stark konzentrierten Lösung (3 ccm) wird der Rest des Acetylchlorids mit Luft herausgeblasen, dann fügt man unter Kühlung 5 ccm H_2SO_4 zu und gießt das Ganze in Wasser ein. Es scheidet sich dabei das Chromon quantitativ in langen Nadeln aus, die aus Petroläther umkrystallisiert werden. Schmp. 58⁰.

0.1358 g Sbst.: 0.3685 g CO_2 , 0.0528 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ (146). Ber. C 73.97, H 4.11. Gef. C 74.01, H 4.32.

Phenoxy-fumarsäure.

Die Umsetzung des Brom-fumarsäure-methylesters (45 g) mit Natriumphenolat (23.4 g) wird analog der Darstellung der β -Phenoxy-acrylsäure (S. 1174) vorgenommen. Der zunächst gebildete Phenoxy-fumarsäure-ester wird durch 2-stdg. Schütteln mit warmer (40⁰) 50-proz. Kalilauge (25 ccm) verseift und die entstandene Säure mit H_2SO_4 gefällt. Durch 1-maliges Umkrystallisieren aus siedendem Wasser erhält man die Phenoxy-fumarsäure in sehr reinem Zustand; Schmp. 216⁰.

0.1733 g Sbst.: 0.3652 g CO_2 , 0.0638 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$ (208). Ber. C 57.69, H 3.85. Gef. C 57.47, H 4.09.

Chromon-2-carbonsäure: 1 g Phenoxy-fumarsäure wird mit 10 ccm Acetylchlorid und 5 Tropfen H_2SO_4 übergossen und am absteigenden Kühler zum Sieden erhitzt. Dabei geht die in Acetylchlorid schwerlösliche Phenoxy-fumarsäure allmählich in Lösung und ist nach 10 Min. vollkommen in die Chromon-2-carbonsäure übergeführt. Die am Schluß stark konzentrierte Lösung (3 ccm) wird mit Wasser vorsichtig verseift und dann verdünnt. Dabei scheidet sich die Chromon-2-carbonsäure in weißen Nadeln nahezu quantitativ aus. Die Krystalle werden abgenutscht, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet. Schmp. 260⁰.

0.1486 g Sbst.: 0.3440 g CO_2 , 0.0459 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4$ (190). Ber. C 63.16, H 3.16. Gef. C 63.13, H 3.43.

Chromanon.

Man erhitzt 1 g β -Phenoxy-propionsäure mit 10 ccm Acetylchlorid und 5 Tropfen H_2SO_4 15 Min. zum Sieden; hierbei finden folgende

⁴³⁾ s. Authenrieth, A. 254, 222 [1889]; Ruhemann, Wragg, Journ. chem. Soc. London 79, 1185 [1901].

Farben-Veränderungen statt: gelb → hellrot → hellgelbrot → hellgelb. Dann verseift man das Acetylchlorid mit Wasser, macht mit Soda alkalisch und äthert aus. Nach dem Abdampfen des Äthers bleibt das Chromanon als gelbliches Öl zurück, das nach einiger Zeit hexagonale Tafeln bildet. Die Ausbeute beträgt 25 %.

0.1499 g Sbst.: 0.3853 g CO₂, 0.0759 g H₂O.

C₉H₈O₂ (148). Ber. C 70.27, H 5.41. Gef. C 70.10, H 5.63.

Hydrochinon-*O*-monopropionsäure, HO.C₆H₄.O.CH₂.CH₂.COOH.

Man löst in heißer, konz. Kalilauge (22 g KOH) 45 g Hydrochinon auf. Dann gibt man unter stetigem Erhitzen eine in der Kälte hergestellte Lösung von 36 g β-Chlor-propionsäure und 23 g K₂CO₃ in möglichst wenig Wasser langsam zu und läßt das Ganze 5 Min. kochen. Nach dem Abkühlen bringt man die ausgeschiedenen KCl-Krystalle durch Wasser-Zugabe in Lösung, säuert mit HCl an und äthert 2-mal aus. Die Äther-Auszüge werden 4-mal mit je 25 ccm Sodalösung (22 g Na₂CO₃ + 100 ccm H₂O) ausgeschüttelt. Durch Ansäuern der Soda-Auszüge erhält man die Hydrochinon-*O*-monopropionsäure in Form weißer Krystalle, die in Gegenwart von Tierkohle aus siedendem Wasser umgelöst werden. Ausbeute: 18 g = 30 % (auf die β-Chlor-propionsäure berechnet).

Die Hydrochinon-*O*-monopropionsäure bildet weiße Nadeln (langgezogene Rhomboeder), die bei 168–169° schmelzen. Sie ist leichtlöslich in Eisessig, Alkohol, Nitro-benzol, Äther und in H₂SO₄ (mit gelber Farbe); schwerlöslich in Benzol, Xylol, Wasser; kaum löslich in Ligroin, CHCl₃, CCl₄. In Kalilauge löst sich die Säure mit gelblicher Farbe.

0.1457 g Sbst.: 0.3161 g CO₂, 0.0748 g H₂O. — 0.2352, 0.3728 g Sbst. in 21.40 g Eisessig: Δ = 0.246°, 0.386°.

C₉H₁₀O₄ (182). Ber. C 59.34, H 5.49, Mol.-Gew. 182.

Gef. „ 59.17, „ 5.70, „ 174, 176.

Hydrochinon-*O, O'*-dipropionsäure, C₆H₄(O.CH₂.CH₂.COOH)₂.

Man löst 9.1 g Hydrochinon-*O*-monopropionsäure in konz. Kalilauge auf, die 5.6 g KOH enthält. Dann gibt man unter stetigem Erhitzen eine Lösung von 10.8 g β-Chlor-propionsäure + 6.9 g K₂CO₃ in möglichst wenig Wasser und konz. Kalilauge (2.8 g KOH) abwechselnd in kleinen Anteilen hinzu. Man läßt 5 Min. kochen, verdünnt mit Wasser und säuert mit HCl an. Das in der Kälte ausgeschiedene Gemisch von Hydrochinon-*O*-mono- und -dipropionsäure wird abfiltriert und mit 30 ccm Methanol kalt digeriert. Dabei bleibt der größte Teil der Di-säure zurück, die abfiltriert und aus Wasser (+ Tierkohle) umkrystallisiert wird. Ausbeute: 2.5 g = 10 % (auf β-Chlor-propionsäure berechnet).

Die Hydrochinon-*O, O'*-dipropionsäure bildet 6-seitige Blättchen, die bei 200° schmelzen. Sie ist in allen Solvenzien etwas schwerer löslich als die Mono-säure und kann auf Grund dieser Eigenschaft von ihr getrennt werden. Die Löslichkeit in siedendem Wasser beträgt 1/2 %.

0.1415 g Sbst.: 0.2935 g CO₂, 0.0744 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₆ (254). Ber. C 56.69, H 5.51. Gef. C 56.57, H 5.84.

Dikaliumsalz: Seidenglänzende Nadeln.

0.2774 g Sbst.: 0.1446 g K₂SO₄.

C₁₂H₁₂O₆K₂ (330.2). Ber. K 23.68. Gef. K 23.40.

6-Oxy-chromanon: 1 g Hydrochinon-*O*-monopropionsäure wird mit 15 ccm Acetylchlorid und 7 Tropfen H_2SO_4 zum Sieden erhitzt. Aus der nach 15 Min. auf etwa 4 ccm konzentrierten Flüssigkeit wird der Rest des Acetylchlorids durch einen warmen Luftstrom herausgeblasen. Dann fügt man unter Kühlung 10 ccm H_2SO_4 hinzu und gießt in 100 ccm Wasser ein. Die wäßrige Lösung macht man mit Soda alkalisch und äthert mehrmals aus. Den Äther-Rückstand krystallisiert man unter Zuhilfenahme von Tierkohle aus Wasser um. Ausbeute: 0.2 g = 25 %.

Das 6-Oxy-chromanon bildet gelbe Nadeln oder Blättchen, die bei 134–135° schmelzen. Sie sind leichtlöslich in Eisessig, Alkohol, Nitro-benzol, Äther, $CHCl_3$; schwerlöslich in Benzol, Wasser; unlöslich in Petroläther, CCl_4 . In Laugen löst sich das 6-Oxy-chromanon mit gelber Farbe, in Schwefelsäure mit gelb-grüner Fluoreszenz.

0.1417 g Sbst.: 0.3413 g CO_2 , 0.0627 g H_2O . — 0.1852, 0.3216 g Sbst. in 20.44 g Eisessig: $\Delta = 0.239^0$, 0.393^0 .

$C_9H_8O_3$ (164). Ber. C 65.85, H 4.88, Mol.-Gew. 164.
Gef. „ 65.70, „ 4.92, „ 148, 156.

Dichromanon: 1 g Hydrochinon-*O, O'*-dipropionsäure wird mit 15 ccm Acetylchlorid und 7 Tropfen H_2SO_4 versetzt und 30 Min. gekocht. Man verseift sodann die auf 4 ccm eingedampfte Flüssigkeit mit Wasser und macht mit Soda alkalisch. Dabei fällt das Dichromanon als gelbes Krystallpulver aus, das aus viel Alkohol ungelöst wird. Ausbeute: 0.08 g = 10 % d. Th. Das Dichromanon bildet gelbe Blättchen, die sich beim Erhitzen von 200° an zersetzen. Schwerlöslich (mit gelber Farbe) ist es in Eisessig, Alkohol, Benzol; unlöslich in Essigester, Äther, $CHCl_3$, Ligroin, KOH. In H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe löslich.

4.698 mg Sbst.: 11.320 mg CO_2 , 2.060 mg H_2O .

$C_{12}H_{10}O_4$ (218). Ber. C 66.05, H 4.59. Gef. C 65.71, H 4.85.

Berichtigungen.

Jahrg. 66 [1933], Heft 3, S. 381, 156 mm v. o. lies „ β -Pentacetyl-*d*-galaktose“ statt „ β -Pentacetyl-*d*-glucose“; S. 382, 14 mm v. o. lies „ β -Pentacetyl-*d*-galaktose“ statt „ β -Pentacetyl-glucose“.

Jahrg. 66 [1933], Heft 6, S. 896, 188 mm v. o. lies „in 30 g schmelzendes Kali eingetragen“ statt „in 60 g 50-proz. Kalilauge gelöst“.

Jahrg. 66 [1933], Heft 6, S. 897, 30 mm v. o. lies „262°“ statt „160°“.

Jahrg. 66 [1933], Heft 7, S. 960, 26 mm v. o. lies „kumulierter“ statt „konjugierter“.