

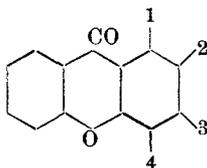
Mitteilung aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

Über die Benzoxanthane, II¹⁾

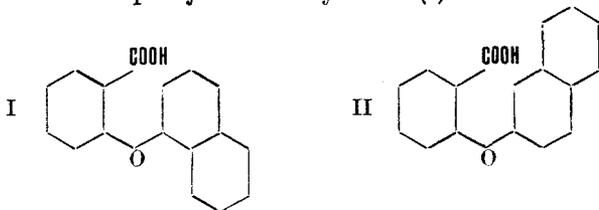
Von **W. Knapp**

(Eingegangen am 13. Juli 1936)

Vor weiteren Untersuchungen auf dem Gebiete der Benzoxanthane



war zunächst aus *o*-Chlorbenzoesäure und 1-Naphthol die noch unbekannte 1-Naphthyläthersalicylsäure (I)



darzustellen, um sie in das 3,4-Benzoxanthon überzuführen. Bisher wurden nur die entsprechenden Aryläther-*o*-carbonsäuren des 2-Naphthols der gleichen Umwandlung zwecks einwandfreier Synthese der Isomeren, des 1,2-Benzoxanthon²⁾ sowie des 2,3-Benzoxanthon³⁾ unterworfen.

Während die 1-Naphthyläthersalicylsäure (I) auch nach längerem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluß an-

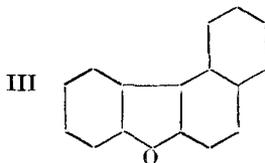
¹⁾ Vgl. dies. Journ. [2] **143**, 210 (1935).

²⁾ F. Ullmann u. M. Zlokasoff, Ber. **38**, 2117 (1905).

³⁾ W. Dilthey u. F. Quint, dies. Journ. **141**, 306 (1934).

scheinend vollkommen unverändert zurückerhalten wurde, bildete sich aus ihr in benzolischer Lösung durch Phosphorsäureanhydrid glatt das 3,4-Benzoxanthon; dessen Schmelzpunkt liegt nach den Literaturangaben¹⁾ bei 155°; das nach jener Synthese gewonnene Produkt verflüssigte sich bei 162° (korr.).

Diese Divergenz bewog mich, auch die Wasserabspaltung aus der 2-Naphthyläthersalicylsäure (II) statt des Umweges über das Säurechlorid mittels Phosphorsäureanhydrids durchzuführen. Das so leicht erhältliche 1,2-Benzoxanthon schmolz bei 145° (korr.), gegenüber früheren Daten von 140°¹⁾ und 142°²⁾. Die 2-Naphthyläthersalicylsäure (II), die gleichfalls durch bloßes Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluß nicht (zumindest nicht unter Ringbildung) angegriffen wird, erhielt ich wie (I) nach der Methode Ullmanns. Bei etwas abgeänderter Aufarbeitung isolierte ich ein bei 162° schmelzendes Nebenprodukt mit der Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O$, dem ich die Konstitution eines 1,2-Benzodiphenylenoxyds (α, β -Naphthylenphenylenoxyds) III zuweisen möchte, wenn es sich auch von der in der Literatur unter letzterer Bezeichnung erscheinenden Verbindung³⁾ vom Schmp. 296° vollkommen unterscheidet.



Schließlich ließ ich auch auf die Phenyläthersalicylsäure Phosphorsäureanhydrid einwirken. Auffälligerweise verlief dabei

¹⁾ C. Graebe u. A. Feer, Ber. 19, 2612 (1886); St. v. Kostanecki u. P. Bener, Ber. 25, 1642 (1892).

²⁾ F. Ullmann u. M. Zlokasoff, a. a. O.; W. Dilthey, F. Quint u. F. Dahm, dies. Journ. 141, 65 (1934); die Zahl 149° in der Arbeit G. Bangers u. W. W. Starlings, Journ. chem. Soc., London 107, 420 (1915) mag ein Druckfehler sein.

³⁾ J. v. Arx, Liebigs Ann. 209, 145 (1881); das Brasan (β, β -Naphthylenphenylenoxyd, 2,3-Benzodiphenylenoxyd) mit linearem Bau schmilzt bei 202°, so daß der Schmelzpunkt eines angularen Reihengliedes von 296° ziemlich ausgeschlossen ist, soweit man nach Regelmäßigkeiten anderer Reihen urteilen kann; übrigens schmilzt das 3,4-Benzodiphenylenoxyd (β, α -Naphthylenphenylenoxyd) bei 178°.

die Xanthonbildung nicht so glatt wie in den angeführten Fällen, indem ungefähr die Hälfte des Ausgangsmateriales unverändert zurückgewonnen wurde. Durch diesen Wechsel des wasserentziehenden Agens fand ich den Schmelzpunkt des reinen Xanthons zu 177° (korr.), während er in den älteren Veröffentlichungen zu 173 — 174° ¹⁾ angegeben wird.

Seit der Graebeschen Interpretation der Xanthonsynthese aus Salicylsäure und Essigsäureanhydrid wird die Phenyläthersalicylsäure als Zwischenprodukt angenommen. S.N.Dhar²⁾ erblickt in ihr sogar die erste Stufe des Reaktionsmechanismus. Obwohl bisher die Phenyläthersalicylsäure aus Salicylsäure und Phenol mit Hilfe anderer Kondensationsmittel charakterisiert nie erhalten wurde³⁾, erhitzte ich Salicylsäure und Phenol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Rückfluß. Das Entstehen von Phenyläthersalicylsäure konnte ich jedoch nicht beobachten. Unter den gleichen Bedingungen hinwieder wird letztere durch Essigsäureanhydrid nicht dehydratisiert, sondern erst bei der Destillation des Gemisches, wobei ich allerdings größere Ausbeuten an Xanthon erzielte, als sie die Phenyläthersalicylsäure allein beim Verdampfen ergibt. Wahrscheinlich bildet die sonst leicht⁴⁾ Wasser abspaltende Phenyläthersalicylsäure ein gemischtes Anhydrid mit Essigsäure, das erst bei der Destillationstemperatur in Xanthon übergeht⁵⁾.

Beharrt man dennoch auf der schon öfter⁶⁾ angegriffenen Theorie Graebes, so ergeben sich außerdem auf dem Gebiete der Di-benzoxanthone Erklärungsschwierigkeiten. Vor der von anderer Seite⁷⁾ angekündigten Durcharbeitung und Auffüllung des Materials kann jedoch nichts Endgültiges ausgesagt werden.

¹⁾ Beilsteins Handbuch der org. Chemie, IV. Aufl.; G. Lock u. F. H. Kempter, Monatsh. Chem. **67**, 25 (1936).

²⁾ Journ. chem. Soc., London **117**, 1055 (1920).

³⁾ W. Staedel, Liebigs Ann. **283**, 179 (1894); M. Bakunin, Gazz. chim. ital. **30**, II, 358 (1900).

⁴⁾ C. Arbenz, Liebigs Ann. **257**, 78 (1890); R. Fosse, Bull. Soc. chim. France **31**, 257 (1904).

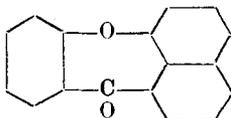
⁵⁾ Vgl. E. Gottesmann, Ber. **66**, 1168 (1933).

⁶⁾ U. a. E. Strohbach, Ber. **34**, 4144 (1901); H. Kunz-Krause u. P. Manicke, Ber. **53**, 191 (1920).

⁷⁾ W. Dilthey, F. Quint u. F. Dahm, a. a. O.

Die Phenyläthersalicylsäure (nachgewiesen nach dem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure als Xanthon) bildete sich auch in überwiegendem Ausmaße bei einer orientierenden Ullmann-kondensation von o-chlorbenzoesaurem Kalium mit dem Natrium-salz der Salicylsäure¹⁾, während die erwartete Anhydrosalicylsäure²⁾ nur in Spuren entstand. Zum gleichen Resultat waren R. Anschütz und H. Jansen bei der Reaktion zwischen o-Brombenzoesäure-methylester und Salicylsäure-methylester-kalium gelangt, allerdings ohne damals das flüssige Reaktionsprodukt (Kochpunkt₁₃ = 180°) als Phenyläther-salicylsäure-methylester zu identifizieren³⁾.

Die 1-Naphthyläthersalicylsäure (I) könnte durch Wasser-verlust theoretisch außer dem 3,4-Benzoxanthon auch folgende, als 1,8-Naphthylen-phenylenketonoxyd zu bezeichnende Ver-bindung liefern.



Wiederholte Digestionen der Säure I in Aluminiumchlorid-Natriumchloridschmelzen, wie sie bei der o-(1-Naphthoyl)-benzoesäure⁴⁾ mit Erfolg vorgenommen wurden, führten jedoch nur zum Xanthonderivat.

Experimenteller Teil

1-Naphthyläthersalicylsäure I

In eine frisch bereitete Natriummethylatlösung aus 1 g Natrium und 15 ccm absolutem Methylalkohol gibt man 8 g 1-Naphthol und 5 g o-chlorbenzoesaures Kalium und destilliert nach Zufügung von 0,1 g „Naturkupfer C“ das Lösungsmittel aus einem auf 150° gehaltenen Ölbade ab. Dann steigert man die Temperatur auf 180—200°, wobei unter Aufschäumen die Reaktion einsetzt. Nach wenigen Minuten erstarrt die Masse unter Braunfärbung, worauf man erkalten läßt und mit Wasser verdünnt. Die mit genügend Alkali bewirkte Lösung des

¹⁾ Vgl. K. W. Rosenmund u. H. Harms, Ber. 53, 2227 (1920).

²⁾ R. Anschütz u. W. Claasen, Ber. 55, 680 (1922).

³⁾ R. Anschütz u. H. Jansen, Ber. 52, 1882 (1919).

⁴⁾ A. Rieche, H. Sauthoff u. O. Müller, Ber. 65, 1371 (1932).

Reaktionsgemisches, die sich alsbald an der Oberfläche violett verfärbt, wird nun in der Wärme mit Kohlendioxyd gesättigt und so von überschüssigem Naphthol befreit. Aus dem Filtrat scheidet sich durch verdünnte Salzsäure ein hellbraunes gefärbtes Öl ab, das alsbald erstarrt. Es wird nochmals mit Natriumcarbonat digeriert und aus dem Filtrat durch Säure gefällt. Aus 50⁰/₀igem Methanol oder aus Ligroin krystallisiert die Substanz in farblosen Prismen vom Schmp. 134—136°. Ausbeute 20⁰/₀ d. Th.

0,1164 g Subst.: 0,3286 g CO₂, 0,0493 g H₂O.

C₁₇H₁₂O₈ Ber. C 77,24 H 4,58 Gef. C 76,99 H 4,74

Konz. Schwefelsäure färbt sich rasch gelb mit grüner Fluorescenz.

Das in der Mutterlauge befindliche, phenolartig riechende Öl löst sich in Schwefelsäure mit tieferer Farbe unter brauner Fluorescenz; es wurde nicht weiter untersucht.

3,4-Benzoxanthon

Eine Lösung von 1 g 1-Naphthyläthersalicylsäure I in 30 ccm Benzol wird unter Feuchtigkeitsausschluß mit 5 g Phosphorpentoxyd 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Versetzen mit Wasser wird das Benzol von der Phosphorsäure abdestilliert, wobei sich das Kondensationsprodukt in farblosen, alkaliunlöslichen Nadeln abscheidet, die, mehrmals aus Methylalkohol umgelöst, bei 162° (korr.) schmelzen. Ausbeute quantitativ.

0,1155 g Subst.: 0,3504 g CO₂, 0,0434 g H₂O.

C₁₇H₁₀O₂ Ber. C 82,89 H 4,10 Gef. C 82,74 H 4,20

Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert leuchtend grün, die alkoholische schwach blauviolett, die in Eisessig schwach blaugrün.

1,2-Benzodiphenylenoxyd (α,β -Naphthylenphenylenoxyd) III

Die nach der bei der Säure I beschriebenen Aufarbeitungsmethode — Beseitigung des überschüssigen Naphthols durch Kohlendioxyd statt durch Ausäthern (Ullmann) — erhaltene rohe 2-Naphthyläthersalicylsäure II hinterließ beim Digerieren mit absolutem Methylalkohol ein farbloses Nebenprodukt, Nadeln

aus heißem Methylalkohol vom Schmp. 162°, das nunmehr in Alkalien unlöslich war und sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne, in Alkohol mit schwachvioletter Fluoreszenz löste. Ausbeute 10% der Säure II.

0,1088 g Subst.: 0,3531 g CO₂, 0,0479 g H₂O.

C₁₆H₁₀O Ber. C 88,04 H 4,62 Gef. C 88,51 H 4,93

1,2-Benzoxanthon

Die Überführung der reinen 2-Naphthyläthersalicylsäure II vom Schmp. 123—124° ins 1,2-Benzoxanthon durch Phosphorsäureanhydrid erfolgte wie bei der Säure I in siedender benzolischer Lösung. Das Ringschlußprodukt krystallisierte aus 50% igem Eisessig in farblosen verfilzten Nadeln, die bei 145° (korr.) schmolzen. Konz. Schwefelsäure färbte sich gelb unter schwach blaugrüner Fluoreszenz.

Phenyläthersalicylsäure¹⁾

Unterschiedlich von den beiden Naphthyläthersalicylsäuren bildete hier das Reaktionsgemisch keinen festen Kuchen, sondern eine violette Flüssigkeit. Nach dem Verdünnen mit viel Wasser wurde einfach vom Naturkupfer filtriert und die Phenyläthersalicylsäure durch verdünnte Salzsäure gefällt. Nach einmaligem Umlösen aus verdünntem Alkohol (Tierkohle) lag der Schmelzpunkt bei 114°.

Xanthon

Nach dem Erhitzen der Phenyläthersalicylsäure in benzolischer Lösung mit Phosphorpentoxyd und Zerstören des Überschusses an letzterem wurde vor dem Abtreiben des Benzols überschüssiges Alkali hinzugefügt. Der nach dem Filtrieren verbleibende sehr schwach gelbliche Rückstand lieferte aus verdünntem Eisessig (Tierkohle) farblose²⁾ Nadeln, die sich bei 177° (korr.) verflüssigten. Konz. Schwefelsäure fluorescierte intensiv hellblauviolett.

Bei der Ausführung dieser Arbeit erfreute ich mich der dankenswerten Unterstützung durch Herrn Prof. H. Mark.

¹⁾ Vgl. F. Ullmann, a. a. O.; R. Q. Brewster u. F. Strain, Journ. Amer. Chem. Soc. 56, 120 (1934).

²⁾ Noch A. F. Holleman (Organic Synthesis I, 537) schreibt „pale yellow“.