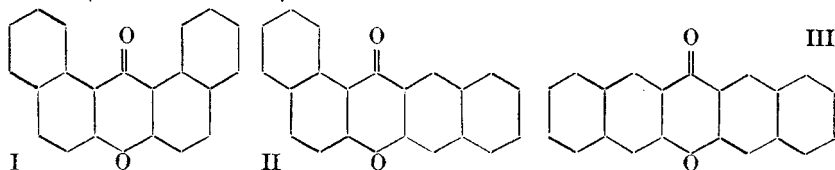


Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Die Struktur der Dibenzoxanthone**(Pyrenium, XXXIV)¹⁾**Von **Walter Dilthey** und **Horst Stephan²⁾**

(Eingegangen am 4. Februar 1939)

Vom β -Naphthol leiten sich folgende drei Dibenzoxanthone ab (Formeln I—III).



In der Literatur sind ebenfalls drei Dibenzoxanthone beschrieben, und es galt nun, die vorhandenen Angaben nachzuprüfen und den einzelnen Individuen die ihnen zukommende Formel zuzuweisen.

Als erster erhielt wohl G. Bender³⁾ ein Dibenzoxanthon, indem er Diäthyl-di- β -naphthylorthocarbonat höherer Temperatur unterwarf. Es schmolz bei 194°. Eine Struktur konnte ihm nicht beigelegt werden. Dies versuchte erst St. von Kostanecki⁴⁾, als er diesem Dibenzoxanthon bei der Destillation von 2-Oxy-naphthalin-1-carbonsäure mit Acetanhydrid wieder begegnete. Entsprechend dieser Bildungsweise erteilte er diesem Dibenzoxanthon die Formeln I oder II, zwischen denen er nicht entschied, „denn bei der Kondensation kann die Molekel der einen Säure die der anderen an zwei Stellen angreifen“. Ebenso ließ der Autor für das aus 2-Oxy-naphthalin-3-carbon-

¹⁾ XXXIII. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] 152, 99 (1939).²⁾ D 5.³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 2226 (1886).⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 1640 (1892).

säure und Acetanhydrid erhaltene zweite Dibenzoxanthon vom Schmp. 241° die Strukturen II und III offen.

Ein drittes Dibenzoxanthon war von A. Claus und W. Ruppel¹⁾ beschrieben worden. Diese Autoren geben an, daß bei der Oxydation von *ms*-Methyl-di-benzoxanthan (erhalten durch Kondensation von Acetaldehyd mit β -Naphthol) durch Chromsäure ein Dibenzoxanthon entsteht, das bei 149° schmilzt und mit Jodwasserstoff und Phosphor zu einem Dinaphthylmethan vom Schmp. 137° reduziert werden kann. Auf diesen Angaben gründet sich nun ein Konstitutionsbeweis für die drei Dibenzoxanthone, den J. Schmidlin und M. Huber²⁾ in der Weise führen, daß sie dem Dinaphthylmethan von Claus und Ruppel vom Schmp. 137° die α, β -Struktur zuerteilen, denn α, α -Dinaphthylmethan schmelze bei 109° und die β, β -Verbindung bei 92° . Daher glaubten die Autoren die Strukturen der Dibenzoxanthone geklärt, denn es müsse nun für das Xanthon vom Schmp. 149° die Formel des halblinaren Körpers II zu folgern sein. Es könne daher für das Dibenzoxanthon vom Schmp. 194° nur die Formel I und für das bei 241° schmelzende nur die Formel III übrigbleiben.

Über das Xanthon (Schmp. 149°) von Claus und Ruppel hatte jedoch schon 1904 R. Fosse³⁾ Zweifel geäußert. 1911 brachte dann E. A. Tschitschibabin⁴⁾ die Beweisführung von Schmidlin und Huber dadurch ins Wanken, daß es ihm gelang, durch eindeutige Synthese des α, β -Dinaphthylmethans zu zeigen, daß dieses den Schmp. 96° besaß und nicht 137° (Claus und Ruppel).

Im Jahre 1934 hat dann K. Dziewonski⁵⁾ den Versuch von Claus und Ruppel wiederholt und gefunden, daß dabei das Dibenzoxanthon vom Schmp. 194° entsteht. Diese Angabe konnte bestätigt werden — bei der Nacharbeitung des Versuchs von Claus und Ruppel wurde das Dibenzoxanthon vom Schmp. 194° erhalten und durch Mischprobe mit nach

¹⁾ J. prakt. Chem. [2] **41**, 48 (1890).

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2824 (1910).

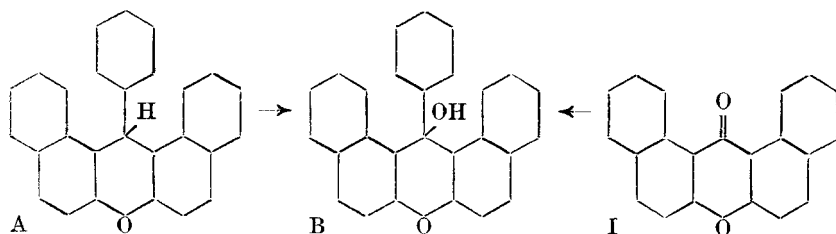
³⁾ C. R. **138**, 1051 (1904).

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 443 (1911).

⁵⁾ C. **1934**, I, 3593.

anderem Verfahren erhaltenen Xanthonen (194°) identifiziert. Von dem Körper 149° (Claus und Ruppel) meint Dziewonski, daß er ein Gemisch aus Pyron und unverändertem Methylpyron war. In Wirklichkeit verhält sich die Sache viel harmloser. Beim Lesen der Arbeit von Claus und Ruppel fällt auf, daß dort auf eine Dissertation von Wesener¹⁾ hingewiesen wird, in der die Oxydation des ms-Methyl-dibenzoxanthans bereits beschrieben wurde mit dem Resultat des Dibenzoxanthons vom Schmp. 194°! Ruppel hat nun offenbar mit dem gleichen Ergebnis die Arbeit von Wesener nachgearbeitet, denn es wird nichts von einer Unstimmigkeit gesagt, so daß es wahrscheinlich wurde, daß die Angabe Schmp. 149° lediglich auf einem Druckfehler beruhe. Dies bestätigte sich durch Nachschlagen in der Dissertation von W. Ruppel²⁾, in der für das Xanthon der richtige Schmelzpt. 194° angegeben wurde. Das Dibenzoxanthon (Schmp. 149°) ist somit endgültig aus der Literatur zu streichen, in der es so viel Unheil angerichtet hat. Es existieren vielmehr bis heute³⁾ nur zwei vom β -Naphthol abzuleitende Dibenzoxanthe, und zwar die mit den Schmelzpunkten 194 und 241°.

Der Beweis, daß dem Dibenzoxanthon vom Schmp. 194° die Formel I zukommt, konnte leicht erbracht werden. Die unten angegebenen Strukturen des durch Kondensation von Benzaldehyd mit β -Naphthol erhaltenen ms-Phenyl-dibenzoxan-



¹⁾ Diss. Freiburg i. B. 1888 S. 56. Vgl. Beilstein, 4. Aufl. Bd. VII S. 91.

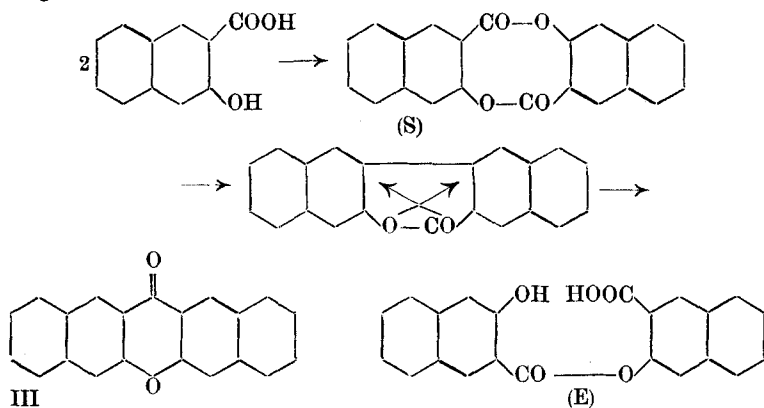
²⁾ Freiburg i. B. 1889 S. 13.

³⁾ Ein Schweizer Patent erwähnt die Isolierung zweier Dibenzoxanthe, die bei der 2,3-Oxynaphthoesäurefabrikation anfallen und den Schmp. 195 und 184° haben. Während die Natur des erstgenannten Stoffes feststeht, bleibt die des anderen noch aufzuklären.

thans A und des Carbinols B konnten vor kurzer Zeit von W. Dilthey und O. Dornheim bewiesen werden¹⁾.

Da aus dem Xanthon vom Schmp. 194° (I) mit Phenylmagnesiumbromid ein mit dem Carbinol (A) identisches Dibenzoxanthanol erhalten wurde, kommt auch dem Xanthon (Schmelzpunkt 194°) die doppelt gewinkelte Form zu.

Die bisher übliche lineare Schreibweise (III) für das Dibenzoxanthon vom Schmp. 241° erhielt wohl auch eine Bestätigung durch die Bildungstheorie der Xanthone aus o-Oxycarbonsäuren nach E. Strohbach²⁾. Strohbachs Interpretation der Xanthonsynthese soll hier nur in folgender Formelreihe am Beispiel der 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure angedeutet werden:



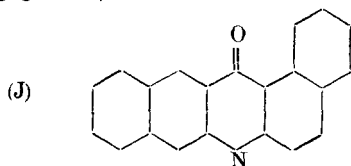
Die Annahme eines „Salicylids“ (S) als Zwischenprodukt der Synthese findet sich auch in der neueren Literatur. E. Jusa und A. v. Janovich³⁾ fanden, daß bei der Veresterung der 2,3-Oxynaphthoesäure mit sich selbst unter dem Einfluß von Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Hexylalkohol der Ester (E) entsteht, in Abwesenheit von Hexylalkohol jedoch ein nie rein erhaltener Körper, dem die Autoren die Struktur des Salicylids (S) zuerteilen. Wurde bei diesen Versuchen die Reaktionstemperatur über 130° gesteigert, so entstand als Hauptprodukt das Dibenzoxanthon,

¹⁾ J. prakt. Chem. [2] **150**, 45 (1937).

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 4136 (1901).

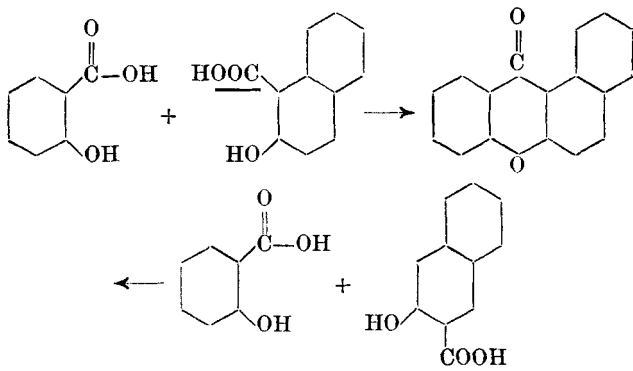
³⁾ Mh. Chem. **72**, 186 (1938).

für das der Schmp. 244—246° angegeben wird. Die Autoren nehmen an, daß das Xanthon bei höherer Temperatur aus dem „Salicylid“ entsteht. Es ist aber bemerkenswert, daß E. Strohbach¹⁾ in einer Arbeit über Naphthacridone bei der Darstellung des Acridons (J) aus 2,3-Oxynaphthoesäure und β -Naphthylamin die angegebene, halblinare Struktur folgendermaßen



stützt: „Lellmann und Schmidt fanden, daß sogar bei substituierter α -Stellung (im Naphthalinkern) unter Herausnahme des Substituenten der Ringschluß nach der α -Stellung hin erfolgt, obgleich die β -Stellung unbesetzt ist. Warum sollte gerade beim Acridinringschluß eine andere Bindungsweise eintreten?“ Auf den Xanthonringschluß hat Strohbach diese Argumentation, durch die die lineare Schreibweise für das Xanthon (Schmp. 241) sehr unwahrscheinlich wird, allerdings nicht übertragen.

Die Erfahrung, daß bei Ringschlüssen am Naphthalinkern bei unbesetzter 1- und 3-Stellung der Ringschluß stets nach der 1-Stellung hin erfolgt und daß bei besetzter 1-Stellung der Substituent vor der Reaktion abgestoßen wird, konnte auch von W. Diltthey und F. Dahm²⁾ bestätigt werden. Die Autoren

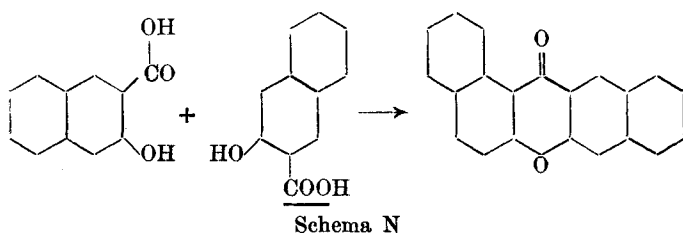
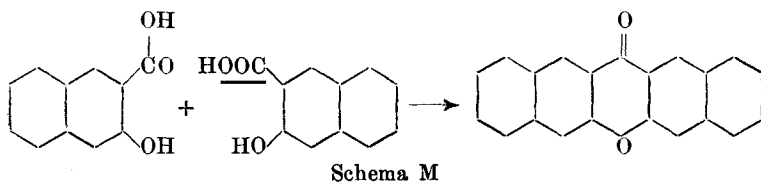


¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 4146 (1901).

²⁾ J. prakt. Chem. [2] **141**, 65 (1934).

fanden, daß Salicylsäure und 2-Oxy-1-naphthoesäure bzw. 2-Oxy-3-naphthoesäure, bei der Destillation mit Acetanhydrid nach obigem Schema (S. 118, unten) reagieren (das sich abspaltende CO_2 ist unterstrichen).

Es schien daher unwahrscheinlich, daß bei der Destillation der 2,3-Oxynaphthoesäure mit Acetanhydrid das lineare Xanthon (Schema M) entstehen sollte, wie bisher immer angenommen wurde. Es war vielmehr zu erwarten, daß auch in diesem Falle Ringschluß nach der 1-Stellung hin erfolgen würde (Schema N):



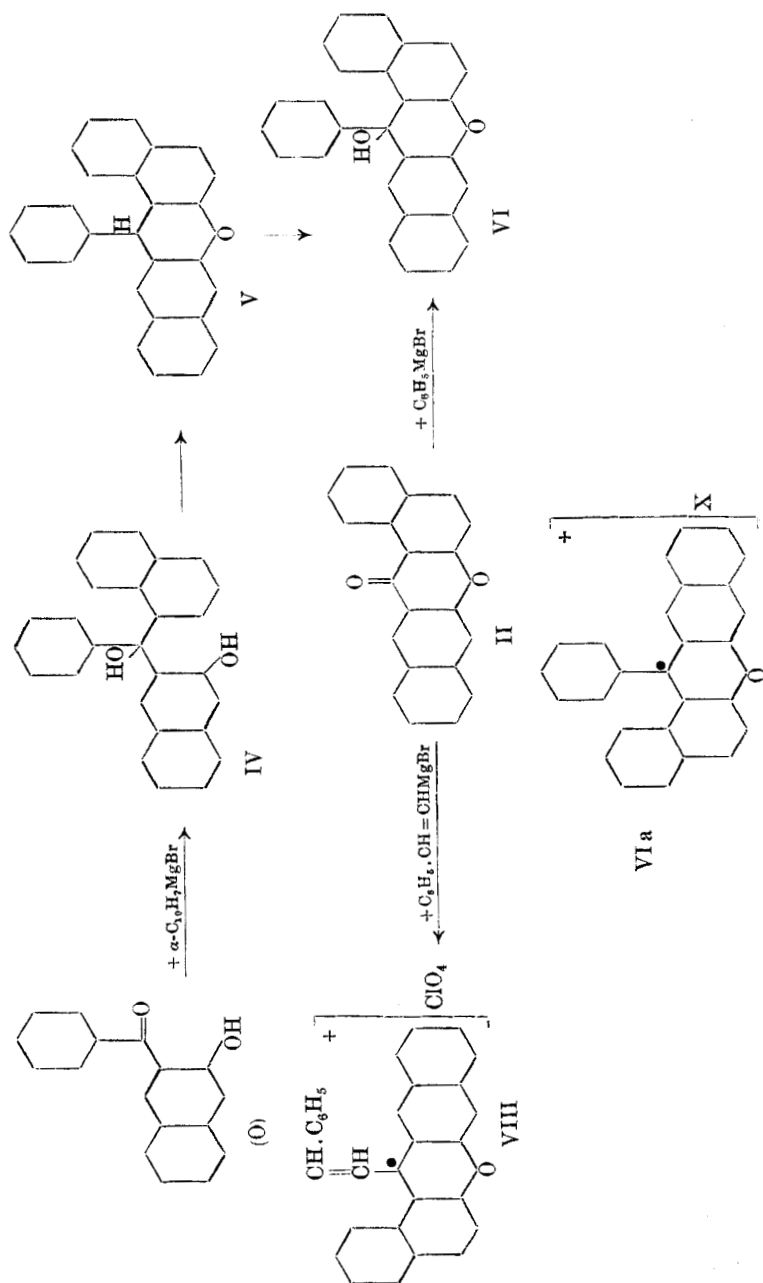
Es sollte also dem linearen Dibenzoxanthon der Literatur die halb-angulare Formel zukommen. Diese Annahme konnte bestätigt werden.

Durch Grignardierung des bekannten 2-Benzoyl-3-naphthols (O) mit α -Naphthylmagnesiumbromid wurde das Oxycarbinol (IV) erhalten, von dem nach Untersuchungen von H. Kaufmann und M. Egner¹⁾ sowie M. Gomberg und J. Mc. Gill²⁾ an analogen Carbinolen zu erwarten war, daß es beim Kochen in Eisessig unter Wasserabspaltung in das Xanthan (V) übergehen würde³⁾.

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 3785 (1913).

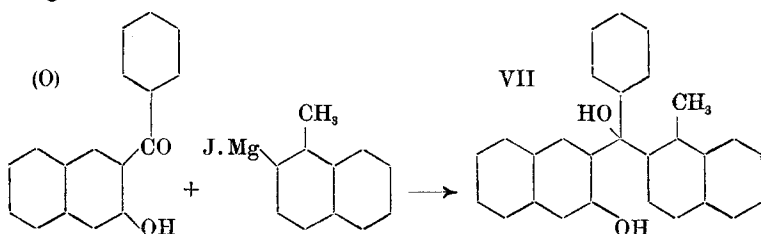
²⁾ J. Amer. chem. Soc. 47, 2403 (1925).

³⁾ Da man bei dieser Reaktion aus bekannten Gründen 2,3-naphthochinoide Zwischenprodukte nicht annehmen darf, ist ihr Mechanismus nach dem Vorschlag Gombergs kaum zu deuten.



Dieser Ringschluß erfolgt tatsächlich mit außerordentlicher Leichtigkeit. Das Xanthan (V) konnte zu einem Carbinol (VI) oxydiert werden, das mit Perchlorsäure gut krystallisierende Perchlorate (VIa) lieferte. Da ein identisches Xanthan (V), Carbinol (VI) und Perchlorat (VIa) aus dem Dibenzoxanthon vom Schmp. 241° durch Grignardierung mit Phenylmagnesiumbromid erhalten wurde, ist die Struktur des Dibenzoxanthons (241°) als II gesichert und die alte lineare Formel widerlegt. Ein Dibenzoxanthon, das der Formel III entsprechen würde, ist somit bisher nicht vorhanden.

Ein Versuch, zu einem Vertreter der linearen Dibenzoxanthonderivate zu gelangen, ist mißlungen. Es wurde 2,3-Benzoylnaphthol (O) mit 1-Methylnaphthyl-2-magnesiumjodid umgesetzt:



Das Carbinol erwies sich aber als sehr beständig. Selbst 7-stündiges Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 170° brachte keinen Ringschluß zustande. Ob durch den Einfluß des m-ständigen Methyls der Wasserstoff an C-Atom 3 zu sehr gefestigt wird, oder ein anderer Grund vorliegt — Unfähigkeit in ein 2,3-Chinon überzugehen — bleibe unerörtert. Die Salze des halb-angularen ms-Phenyl-dibenzoxanthenols (VIa) sind in Lösung rotbraun. Die Lösungen sind relativ lichtbeständig. Lediglich eine nach wochenlangem Belichten auftretende schwache, orange Fluoreszenz zeigt eine vielleicht einsetzende langsame Dehydrierungsreaktion an.

Schließlich wurde das Dibenzoxanthon (Schmp. 241°) nach der Vorschrift von K. Ziegler mit der Magnesiumverbindung von ω -Bromstyrol umgesetzt. Das erhaltene Perchlorat zeigt alle von Ziegler angegebenen Eigenschaften, es muß diesem von Ziegler noch als linear formulierten Salz somit auch die halbgewinkelte Formel VIII zukommen.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß bisher nur zwei der drei möglichen vom β -Naphthol abzuleitenden Dibenzoxanthone bekannt sind, und daß diesen die beiderseitig gewinkelte und die unsymmetrisch gewinkelt-gestreckte Form zukommt. Das beiderseits lineare Dibenzoxanthon ist bisher noch unbekannt.

Versuchsergebnisse

ms-Phenyl-1,2,7,8-dibenzoxanthanol (B)
aus 1,2,7,8-Dibenzoxanthon (I) nach Grignard

Das „ β -Dinaphthoxanthon“ (Schmp. 194°), dargestellt nach St. v. Kostanecki¹⁾ zeigte im Gemisch mit dem nach Ad. Claus und W. Ruppel²⁾ dargestellten Dibenzoxanthon keine Schmelzpunktsdepression.

Zu einer Grignard-Lösung aus 14 g Brombenzol gibt man eine Suspension von 3 g zerriebenem Dibenzoxanthon (Schmp. 194°) in 50 ccm Toluol. Dann destilliert man von dem Äther-Toluol-Gemisch so viel ab, bis die Temperatur des Dampfes auf 80° gestiegen ist und hält 1 Stunde im Sieden. Nach dem Erkalten wird mit Eis-Ammonchlorid zersetzt, die Toluolschicht mit Natriumsulfat getrocknet und bis auf $\frac{1}{4}$ des Volumens eingeeengt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Carbinol in guter Ausbeute in farblosen Krystallen ab. Zur Reinigung wird aus Toluol oder Benzol umkrystallisiert (Schmp. 266—268°). Das Carbinol ist identisch mit dem Oxydationsprodukt des durch Kondensation von Benzaldehyd und β -Naphthol erhaltenen Xanthans³⁾.

ms-Phenyl-1,2,6,7-dibenzoxanthan (V)

Zu einer Grignard-Lösung aus 25 g α -Bromnaphthalin und 3 g Magnesium gibt man langsam eine Suspension von 3,7 g 2,3-Benzoylnaphthol⁴⁾ in 50 ccm Toluol. Es tritt zuerst Lösung ein. Wenn etwa die Hälfte des Benzoylnaphthols zugegeben ist, scheidet sich ein farbloser Körper ab. Man kocht

¹⁾ a. a. O.

²⁾ a. a. O.

³⁾ M. Gomberg, Liebigs Ann. Chem. **370**, 168 (1909).

⁴⁾ R. Lesser, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2109 (1925); C. **1929**, I, 2702; Friedländer **16**, 495.

noch 1 Stunde und zersetzt dann mit Eis-Ammonchlorid. Die Äther-Toluol-Schicht wird abgehoben und daraus Äther, Toluol und Naphthalin mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Oxy-carbinol (IV) konnte nicht rein erhalten werden. Es zeigt eine sehr charakteristische Halochromie: die tief blautichig-grüne Schwefelsäurelösung entfärbt sich allmählich.

Das rohe Carbinol wird in 30 ccm Eisessig suspendiert und 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und das Methan mit Eisessig gewaschen. Ausbeute 3,7 g (= 69% des angewandten Benzoylnaphthols). Zur Reinigung wird mehrmals aus hochsiedendem Ligroin unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert. Farblose, kurze Nadeln. Schmelzpunkt 217—218°.

33,17, 19,33 mg Subst.: 109,90, 97,20 mg CO₂, 15,14, 13,45 mg H₂O.
C₂₇H₁₈O Ber. C 90,47 H 5,07 Gef. C 90,36, 90,38 H 5,11, 5,13

ms-Phenyl-1,2,6,7-dibenzoxanthenumperchlorat (VIa)

1 g des rohen Xanthans (V) und 0,25 g MnO₂ werden in 50 ccm Eisessig suspendiert und unter Erwärmen 1/2 Stunde Chlorwasserstoff eingeleitet. Die tiefrote Lösung wird heiß filtriert und mit einer Mischung aus 1 ccm Perchlorsäure (70%-ig) und 5 ccm Eisessig versetzt. Nach einigen Stunden hat sich das Perchlorat in derben, grünglänzenden Nadeln abgeschieden, die man absaugt und mit Eisessig wäscht (0,8 g). Schmp. 282° u. Zers. und Gasentwicklung. Löslich in Nitrobenzol, Aceton, schwerer in Eisessig mit rotbrauner Farbe. — Zur Reinigung krystallisiert man das Perchlorat aus Eisessig um.

350 mg Subst.: 113,5 mg AgCl.

C₂₇H₁₇O.ClO₄ Ber. Cl 7,77 Gef. Cl 8,0

ms-Phenyl-1,2,6,7-dibenzoxanthanol (VI)

Die Lösung von 1 g Perchlorat (VIa) in 40 ccm Aceton und 5 ccm Wasser wird in 1/2 Liter Wasser eingerührt. Das Carbinol wird mit etwas CaCl₂ ausgeflockt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird mehrmals aus hochsiedendem Ligroin unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert. Farblose Prismen. Schmp. 212—213° (Braunrotfärbung). Die Halo-

chromie in H_2SO_4 konz. ist bräunlichrot, wird langsam zinnoberrot. In Toluol, Benzol, Chloroform leicht löslich.

33,47, 31,60 mg Subst.: 106,00, 100,00 mg CO_2 , 14,80, 13,78 mg H_2O .
 $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_2$ Ber. C 86,60 H 4,85 Gef. C 86,39, 86,31 H 4,95, 4,88

Darstellung des Perchlorats (VIa), des Xanthanols (VI) und des Xanthans (V) aus 1,2,6,7-Dibenzoxanthon (II) nach Grignard

Zu einer aus 14 g Brombenzol bereiteten Grignard-Lösung gibt man eine Suspension von 3 g Dibenzoxanthon (Schmp. 241°) in 50 ccm Toluol. Es entsteht eine rote Lösung. Man hält 1 Stunde im Sieden und zersetzt dann mit Eis-Ammonchlorid. Die Äther-Toluolschicht wird mit Natriumsulfat getrocknet und bis auf 25 ccm eingengt. Es krystallisieren nach einigen Stunden 0,9—1,2 g eines Nebenproduktes aus, das nicht näher untersucht wurde.

Die Mutterlauge des Nebenproduktes wird mit Äther auf 500 ccm verd. und mit einer Mischung aus 1 ccm 70%-iger Perchlorsäure, 5 ccm Acetanhydrid, 5 ccm Eisessig und 10 ccm Äther vorsichtig gefällt. Man erhält 1,4 g Perchlorat als mikrokrySTALLINES, violetteS Pulver. Derbe, grüNglänzende Nadeln aus Eisessig. Identisch mit dem nach voranSTehender Vorschrift erhaltenen Perchlorat.

241,8 mg Subst.: 74,8 mg AgCl.

$\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{O}.\text{ClO}_4$ Ber. Cl 7,77 Gef. Cl 7,65

Das Xanthanol wird aus dem nach Grignard gewonnenen Perchlorat wie oben angegeben gewonnen. Das Gemisch beider Xanthanole zeigt keine Schmelzpunktsdepression.

Zur Gewinnung des Xanthans wird 1 g des nach Grignard bereiteten Perchlorats in 100 ccm siedendem Eisessig gelöst, mit 5 ccm 25%-iger Salzsäure versetzt und zur heißen Lösung unter Schütteln 2 g Zinkstaub in kleinen Portionen zugegeben. Dann wird bis zur Entfärbung, die in wenigen Minuten eintritt, zu schwachem Sieden erhitzt. Die heiße Lösung wird filtriert und in 200 ccm Wasser eingerührt. Das — nötigenfalls nach Ausflocken mit CaCl_2 — abgesaugte Produkt wird getrocknet und aus hochsiedendem Ligroin unter Zusatz von Tierkohle mehrmals umkrystallisiert. Farblose, kleine

Nadeln. Schmp. 217—219°. Das Gemisch mit dem nach obiger Vorschrift gewonnenen Xanthan zeigt keine Schmelzpunktsdepression.

ms-Styryl-1,2,6,7-dibenzoxantheniumperchlorat (VIII)

Das Salz wurde nach der Vorschrift von K. Ziegler¹⁾ in der angegebenen Ausbeute erhalten und zeigte die beschriebenen Eigenschaften. Mikrokristallines, rotbraunes, grünläuzendes Pulver. Halochromie: rotbraun, wird allmählich zinnoberrot. Lösungsfarbe: Rotbraun in Nitrobenzol und Eisessig.

Phenyl-2-(3-oxynaphthyl)-
2-(1-methylnaphthyl)-carbinol (VII)

Zu einer Grignard-Lösung aus 2 g Magnesium und 20 g 1-Methyl-2-jodnaphthalin gibt man langsam eine Suspension von 3,7 g 2-Benzoyl-3-naphthol in 50 ccm Toluol. Nach 2-stündigem Kochen wird mit Eis-Ammonchlorid zersetzt, die Äther-Toluol-Schicht abgehoben und daraus Äther, Toluol und 1-Methylnaphthalin mit Wasserdampf abgetrieben. Den Rückstand löst man einmal aus Schwerligroin um. Völlig rein erhält man das Carbinol dann durch Umkristallisieren aus einer Mischung aus gleichen Teilen Schwerligroin und Benzol. Feine, farblose Nadeln. Schmp. 177—178° unter Gelbfärbung und Gasentwicklung. Halochromie: olivbraun, wird langsam dunkelrot.

31,51 mg Subst.: 99,37 mg CO₂, 15,81 mg H₂O.

C₂₈H₂₂O₂ Ber. C 86,1 H 5,6 Gef. C 86,0 H 5,6

Versuche, dieses Carbinol in das lineare Xanthan überzuführen, hatten keinen Erfolg. Mehrstündiges Kochen mit Eisessig mit und ohne Schwefelsäure, selbst 7-stündiges Erhitzen mit Eisessig im Bombenrohr auf 170° veränderten die Substanz — abgesehen von mehr oder weniger geringen Verharzungen — nicht.

Der I. G. Farbenindustrie A.G., Frankfurt (Main) Hoechst danken wir für Überlassung von Ausgangsmaterial.

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2272 (1922).