

Synthese von 5,9-Dioxa-6-dimethylamino-9,14-dihydro-ceranthrol-(14)

VON HERBERT HAASE

Inhaltsübersicht

Darstellung eines Triphenylmethanfarbstoffes, dessen Benzolkerne durch Sauerstoffbrücken miteinander verbunden sind.

Vor einigen Jahren wurde gefunden, daß 5,9-Dioxa-9,14-dihydro-ceranthrol-(14)¹⁾, ebenso wie andere bereits länger bekannte Redoxindikatoren, photochemisch aktiv ist und sich mit Zinn-(II)-chlorid in einer reversiblen Reaktion reduzieren läßt.

Daraufhin wurden Synthesen von Hydroxy- und Amino-Derivaten des 5,9-Dioxa-9,14-dihydro-ceranthrol-(14) in Angriff genommen, um diese bisher unbekannte Farbstoffklasse näher zu untersuchen.

Bei der Nitrierung von 1-Hydroxy-xanthon wurde bei normaler Nitrierung ein 1-Hydroxy-dinitro-xanthon erhalten. Arbeitet man jedoch unter sehr milden Nitrierungsbedingungen, so erhält man ein 1-Hydroxy-nitro-xanthon.

Da man nach A. A. GOLDBERG²⁾ bei der Nitrierung von Xanthon mit der theoretischen Menge Salpetersäure hauptsächlich 2-Nitro-xanthon neben kleinen Mengen 2,7-Dinitro-xanthon erhält, und bei der Kondensation des aus dem 1-Hydroxy-nitro-xanthon durch Reduktion erhaltenen 1-Hydroxy-amino-xanthon mit Orthoessigester nach G. H. JENKINS und Mitarbeiter³⁾ ein für o-Amino-phenole charakteristisches Kondensationsprodukt entsteht, handelt es sich bei dem obigen Produkt um 1-Hydroxy-2-nitro-xanthon. Jedoch kann der endgültige Konstitutionsbeweis noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden.

Das 1-Hydroxy-2-nitro-xanthon läßt sich in Tetrahydrofuran mit Raney-Nickel oder in Eisessig mit Eisenstaub zu 1-Hydroxy-2-amino-xanthon reduzieren. Mit Eisessig und Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel entsteht bei

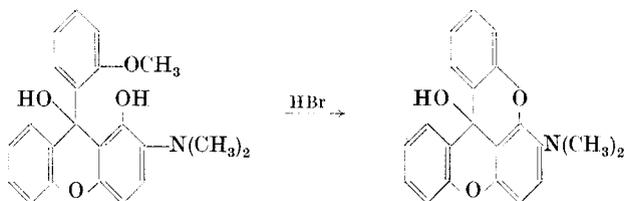
¹⁾ O. NEUNHOEFFER u. H. HAASE, Chem. Ber. **91**, 1801 (1958).

²⁾ A. A. GOLDBERG u. H. A. WALKER, J. Chem. Soc. (London) (1953), 1348.

³⁾ G. H. JENKINS, A. M. KNEVEL u. CH. S. DAVIS, J. org. Chem. **26**, 274 (1961).

dieser Reduktion 1-Hydroxy-2-acetamino-xanthon. Das aus Eisessig gefällte 1-Hydroxy-2-amino-xanthon-hydrojodid gibt mit Methanol erhitzt das quaternäre Trimethylammoniumjodid. Wird dieses kurze Zeit mit Äthanolamin erhitzt⁴⁾, erhält man 1-Hydroxy-2-dimethylamino-xanthon. Dieses wird mit einem Überschuß der GRIGNARD-Lösung von o-Bromanisol zur Reaktion gebracht, wobei 1-Hydroxy-2-dimethylamino-9-(o-methoxy-phenyl)-xanthhydrol-(9) entsteht. Bei zu langer Reaktionsdauer erfolgt durch die überschüssige GRIGNARD-Lösung eine teilweise Ätherspaltung zu 1-Hydroxy-2-dimethylamino-9-(o-hydroxy-phenyl)-xanthhydrol-(9), das unter den Reaktionsbedingungen sofort eine Kondensation zu 5,9-Dioxa-6-dimethylamino-9,14-dihydro-ceranthrol-(14) erleidet.

Durch Erhitzen von 1-Hydroxy-2-dimethylamino-9-(o-methoxy-phenyl)-xanthhydrol-(9) mit Bromwasserstoffsäure entsteht 5,9-Dioxa-6-dimethylamino-9,14-dihydro-ceranthrol-(14) in quantitativer Umsetzung.



Es muß darauf hingewiesen werden, daß der Stammkörper, das 5,9-Dioxa-9,14-dihydro-ceranthrol-(14) nach einer von C-Atom 14 zu C-Atom 7 gedachten Ebene symmetrisch aufgebaut ist, so daß aus 1-Hydroxy-4-dimethylamino-xanthon ebenso wie oben aus 1-Hydroxy-2-dimethylamino-xanthon 5,9-Dioxa-6-dimethylamino-9,14-dihydro-ceranthrol-(14) entstehen muß.

Der Farbstoff ist in stärkeren Säuren rot und in schwachen Säuren dagegen blau gefärbt, was nach H. KAUFFMANN⁵⁾ und R. WIZINGER⁶⁾ auf die o-Stellung der Auxochrome zum Chromophor zurückzuführen zu sein scheint.

Experimenteller Teil

1-Hydroxy-2-nitro-xanthon

5 g 1-Hydroxy-xanthon werden in 300 cm³ Eisessig gelöst und in der Kälte 10 cm³ Salpetersäure (1,52) hinzugegeben. Nach 24 h wird das aus der Lösung ausgefallene Produkt abgesaugt und mehrfach aus Dioxan, Nitrobenzol und aus Eisessig umkristallisiert. Das Rohprodukt scheint geringe Mengen 1-Hydroxy-4-nitro-xanthon und 1-Hydroxy-2,4-dinitro-xanthon zu enthalten, die durch Umkristallisieren nur schwer zu entfernen sind.

⁴⁾ S. HÜNIG u. W. BARON, Chem. Ber. **90**, 395 (1957).

⁵⁾ H. KAUFFMANN, Die Valenzlehre, Stuttgart: Enke, 1911.

⁶⁾ R. WIZINGER, A. Ch. **72**, 570 (1960).

Gelbe Nadeln, Fp 234–235°. Ausbeute 2 g (etwa 30% d. Th.).

$C_{13}H_7NO_5$ (257,21) ber.: C 60,70; H 2,75; N 5,45;
gef.: C 61,06; H 2,72; N 5,42.

Die Verbindung ist wenig löslich in Äther und in Benzol. In alkoholischer Lösung mit Eisen-(III)-chlorid weinrote Farbreaktion.

1-Hydroxy-2-amino-xanthon

2 g 1-Hydroxy-2-nitro-xanthon werden in 50 ml mit wenig Wasser verdünntem Eisessig gelöst und unter Sauerstoffausschluß mit 5 g Eisenpulver auf dem Wasserbad eine halbe Stunde gerührt. Die Lösung wird abgesaugt und mit Wasser verdünnt, bis das 1-Hydroxy-2-amino-xanthon ausfällt. Das Produkt wird aus Essigsäure mit Natriumacetatlösung umgefällt. Orangerote Kristalle mit Fp. 213° (aus Propylalkohol). Der Umsatz ist praktisch quantitativ.

$C_{13}H_9NO_3$ (227,23) ber.: C 68,7; H 4,00; N 6,2;
gef.: C 68,36; H 3,98; N 6,7.

Die Verbindung ist leicht löslich in Tetrahydrofuran und in Aceton, löslich in Benzol, wenig löslich in Äther. In alkoholischer Lösung mit Eisen-(III)-chlorid weinrote Farbreaktion.

Hydrochlorid Fp. 282° (Zers.), aus Eisessig durch Ausfällen mit Chlorwasserstoffsäure.

1-Hydroxy-2-acetamino-xanthon

1 g 1-Hydroxy-2-nitro-xanthon wird in einem Gemisch aus 50 cm³ Eisessig und 10 cm³ Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad etwa 1 h mit Eisenpulver gerührt. Die Lösung wird abgesaugt, die Verbindung mit Wasser ausgefällt. Gelbe Kristalle. Fp. 224° (aus Isopropylalkohol).

$C_{15}H_{11}NO_4$ (269,27) ber.: C 66,9; H 4,13; N 5,25;
gef.: C 66,89; H 4,29; N 5,53.

Verbindung löslich in Tetrahydrofuran, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. In alkoholischer Lösung mit Eisen-(III)-chlorid grünbraune Farbreaktion.

1-Hydroxy-xanthon-2-trimethylammoniumjodid

Das aus 1-Hydroxy-2-amino-xanthon in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure dargestellte Hydrojodid wird mit Methanol 20 h im Bombenrohr auf 130° erhitzt. Das Produkt wird mit Wasser ausgefällt und aus verdünntem Äthylalkohol umkristallisiert. Fp. 208–212° (Zers.). Die Ausbeute ist fast quantitativ.

$C_{16}H_{16}JNO_3$ (397,23) ber.: C 48,37; H 4,07; N 3,69;
gef.: C 48,47; H 4,13; N 3,87.

1-Hydroxy-2-dimethylamino-xanthon

5 g 1-Hydroxy-xanthon-2-trimethylammoniumjodid werden etwa 15 Min. in einer Lösung von 30 g Äthanolamin zum Sieden erhitzt. Dann wird das Produkt mit Wasser ausgefällt. Orangerote Kristalle. Fp. 105° (aus Äthylalkohol). Ausbeute etwa 2,5 g (bis 70% d. Th.)

$C_{15}H_{13}NO_3$ (255,29) ber.: C 70,57; H 5,14; N 5,49;
gef.: C 70,39; H 5,25; N 5,60.

Verbindung löslich in Äther und Benzol, wenig löslich in Methanol. In alkoholischer Lösung mit Eisen-(III)-chlorid weinrote Farbreaktion. Mit Natriumhydroxyd entsteht ein orangefarbenes, schwer lösliches Natriumsalz.

1-Hydroxy-2-dimethylamino-9-(o-methoxy-phenyl)-xanthydro-(9)

Aus 4g o-Bromanisol wird in Äther eine GRIGNARD-Lösung hergestellt und 1g 1-Hydroxy-2-dimethylamino-xanthon in Benzol gelöst, zu der siedenden GRIGNARD-Lösung tropfenweise hinzugegeben und noch kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird auf Eis gegossen und das ausgefallene Magnesiumhydroxyd in Essigsäure gelöst. Ein Teil des 1-Hydroxy-2-dimethylamino-9-(o-methoxy-phenyl)-xanthydro-(9) fällt aus. Der noch im Äther enthaltene Anteil wird mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und mit Ammoniak ausgefällt.

Das so erhaltene Rohprodukt wird in Aceton gelöst, dann methylalkoholisches Natriumhydroxyd hinzugefügt, mit Wasser verdünnt und abgesaugt. Das Filtrat wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und das Produkt mit Ammoniak ausgefällt. Dann wird im Soxhlet mit Äther extrahiert und aus Äthylalkohol oder aus Methylcyclohexan umkristallisiert. Fp. 157° (Zers.). Die Höhe des Schmelzpunktes ist von der Erhitzungsdauer abhängig. Ausbeute etwa 1 g (etwa 65% d. Th.).

$C_{22}H_{21}NO_4$ (363,44) ber.: C 72,71; H 5,84; N 3,85;
gef.: C 72,3 H 5,93 N 3,75.

Der Kohlenstoffwert liegt an der Fehlergrenze, da man die Substanz auch nach den obigen Reinigungsverfahren nur schwer analysenrein erhält.

Verbindungen löslich in verdünnter Natronlauge und Benzol, wenig löslich in Alkohol und in Äther.

Verbindung in konz. Salzsäure mit orangeroter, in verdünnter Salzsäure mit violetter Farbe, in Eisessig mit grüner, in verdünnter Essigsäure mit blauer Farbe löslich.

Mit Eisen-(III)-chlorid in alkoholischer Lösung grünbraune Farbreaktion. Mit Zinkchlorid entsteht ein blau gefärbter Komplex.

5.9-Dioxa-6-dimethylamino-9,14-dihydro-ceranthrol-(14)

1,5 g 1-Hydroxy-2-dimethylamino-9-(o-methoxy-phenyl)-xanthydro-(9) werden im Bombenrohr 20 h mit Bromwasserstoffsäure auf 130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird auf Eis gegossen, mit Ammoniak ausgefällt und abgesaugt, in Aceton gelöst und mit Natronlauge ausgefällt. Dann wird das Produkt im Soxhlet mit Äther extrahiert und aus verdünntem Äthylalkohol oder aus Heptan umkristallisiert. Fp. 150° unscharf unter Zersetzung. Die Reaktion verläuft annähernd quantitativ.

$C_{21}H_{17}NO_3$ (331,37) ber.: C 76,12; H 5,17; N 4,23;
gef.: C 75,97; H 5,02; N 4,17.

Verbindung löslich in Äther, in Alkohol und in Benzol.

In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit orangeroter Farbe und grüner Fluoreszenz, in verdünnter Salzsäure mit roter, in Eisessig mit grüner und in verdünnter Essigsäure mit blauer Farbe.

Die alkoholische Lösung gibt mit Eisen-(III)-chlorid eine grüne Farbreaktion. Mit Zinkchloridlösung entsteht ein grün gefärbter Komplex. Mit Titan-(III)-chlorid entsteht in alkoholischer Lösung zunächst eine rote Farbreaktion, die beim Umschütteln nach grün umschlägt.

1-Hydroxy-2-dimethylamino-9-(o-methoxy-phenyl)-xanthen

1-Hydroxy-2-dimethylamino-9-(o-methoxy-phenyl)-xanthydro-(14) wird in Eisessig mit Zinkstaub gerührt, bis die Lösung farblos ist. Dann wird abgesaugt und das Reaktionsprodukt mit verdünntem Ammoniak ausgefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Fp. 154°. Die Substanz läßt sich nur sehr schwer verbrennen.

$C_{22}H_{21}NO_3$ (347,4) ber.: C 76,05; H 6,1; N 4,03;
gef.: C 75,81; H 6,1; N 5,05.

Verbindung leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol. In alkoholischer Lösung mit Eisen(III)-chlorid grüne Farbreaktion.

Die Arbeit wurde ausgeführt bei der Arbeitsstelle für Photochemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Für die technische Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit sowie für die Analysen bin ich an dieser Stelle Frl. M. KUNZE zu Dank verpflichtet, zumal die Arbeit wiederholt unterbrochen werden mußte.

Berlin-Adlershof, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Arbeitsstelle für Photochemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Oktober 1962.