

Über die Einwirkung des *o*-Phthalylchlorids auf *p*-Kresolmethyläther und *p*-Thiokresolmethyläther

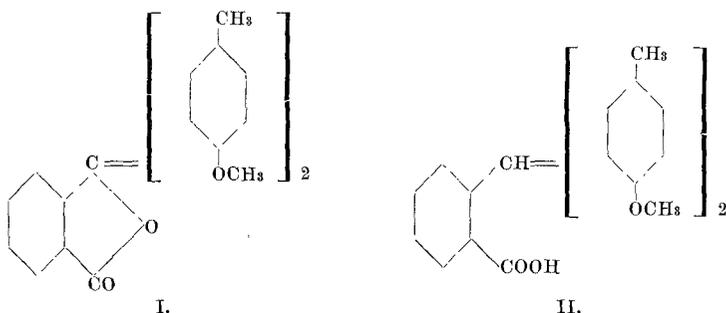
Von

Richard Weiß und Walter Knapp

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Oktober 1928)

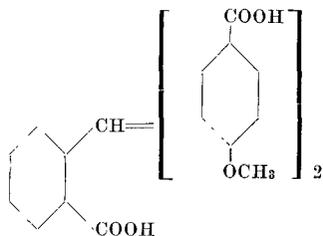
In einer vor kurzer Zeit erschienenen Mitteilung¹ berichteten wir über ein aus *o*-Phthalylchlorid und *m*-Kresolmethyläther erhaltenes Reaktionsprodukt. Die Erstrebung des gleichen Zieles, die uns bei der Ausführung unserer früheren Arbeit leitete, veranlaßte uns auch, durch die hier angeführten Versuche das Tatsachenmaterial zu vervollständigen. An Stelle des *m*-Kresolmethyläthers wurden nun der *p*-Kresolmethyläther und der *p*-Thiokresolmethyläther mit dem *o*-Phthalylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht. Auch in diesen Fällen konnte festgestellt werden, daß der Phthalylrest in Orthostellung zu den Methoxyl- und Schwefelmethylgruppen an die Kresoläther- und Thiokresoläthermoleküle gebunden wird. Bei dem aus dem *p*-Kresolmethyläther erhaltenen Phthaleindimethyläther folgt diese Tatsache aus dem Verhalten des Endproduktes dieser Versuchsreihe. Der *p*-Kresolphthalein-dimethyläther (I), aus Alkohol gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 170°,



ergab, mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung reduziert, den nach dem Umlösen aus Eisessig bei 212—214° schmelzenden *p*-Kresolphthalin-dimethyläther (II).

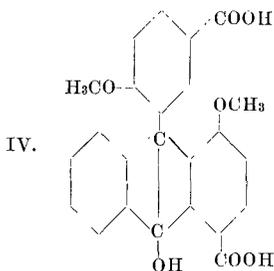
Dieser ließ sich durch Erwärmen mit Kaliumpermanganat in wässrig-alkalischer Lösung zum Anissäurephthalin (III)

¹ Monatsh. f. Ch. 50, 10 (1928).

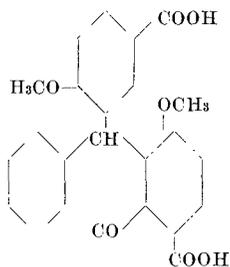


III.

oxydieren. Die Säure ergab aus heißem Eisessig Kristalle vom Schmelzpunkt 318—320°. Konzentrierte Schwefelsäure spaltete aus diesem Körper nur ein Mol Wasser ab, wodurch die Konstitution dieser Verbindungsreihe festgelegt erscheint. Die so erhaltene 2, 2'-Dimethoxy-9-phenylantranol-5, 5'-dicarbonsäure (IV) erlitt beim Erhitzen in Lösungsmitteln rasche Umwandlung in das entsprechende Anthronderivat, so daß ihre Isolierung nicht möglich war. Die 2, 2'-Dimethoxy-9-phenylantron-5, 5'-dicarbonsäure (V) kristallisierte aus heißem Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 340° unter Zersetzung.

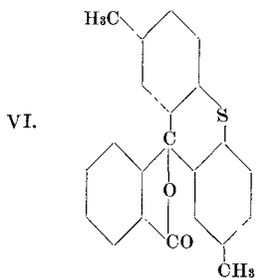


IV.



V.

Die Einwirkung des *o*-Phthalylechlorids auf den *p*-Thio-kresolmethyläther lieferte eine schön kristallisierte, farblose Verbindung vom Schmelzpunkt 228—230°, die als 2', 7'-Dimethyl-1-thiofluoran (VI) aufzufassen ist. Die Elementaranalyse derselben zeigte eindeutig, daß bei dieser Reaktion aus dem vermutlich primär entstandenem, erwarteten *p*-Thiokresolphthalin-dimethyläther ein Schwefelatom und zwei Methylgruppen abgespalten wurden.

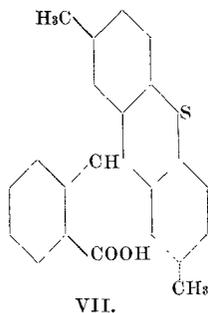


VI.

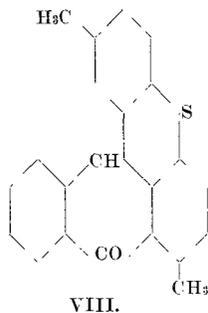
Bemerkenswert ist, daß der *p*-Thiokresolmethyläther unter den von uns eingehaltenen Reaktionsbedingungen durch Aluminiumchlorid allein nicht verändert wird².

Das erste Derivat des 1-Thiofluorans, nämlich das 1-Thiofluorescein, erhielt M. Wyler³ durch Einwirkung von Natriumsulfid auf Fluorescein. Richard Meyers⁴ Versuche, das 1-Thiofluoran selbst zu erhalten, blieben erfolglos. Der von uns eingeschlagene Weg stellt die erste direkte Synthese eines 1-Thiofluorans dar.

Natriumamalgam in alkoholischer Lösung reduzierte das 2', 7'-Dimethyl-1-thiofluoran zur 2', 7'-Dimethyl-1-thiohydrofluoransäure (VII) vom Schmelzpunkt 192—195°.



Durch Kochen einer benzolischen Lösung dieser Säure mit Phosphorpentoxyd erhielten wir schließlich das graue Nadeln vom Zersetzungspunkt 188—190° bildende 2, 7-Dimethylcoerthion (VIII), das den ersten Vertreter dieser Körperklasse darstellt.



Die Arbeit wird fortgesetzt.

Versuchsteil.

p-Kresolphthalein-dimethyläther (I).

In eine durch Wasser gekühlte Lösung von 24 g *p*-Kresolmethyläthers und 20 g frisch destillierten Phthalylchlorids in

² K. Auwers u. F. Arndt, B. 42, 537.

³ Inaugur.-Dissertation, Zürich, 1894.

⁴ B. 33, 2570.

80 cm^3 trockenen Schwefelkohlenstoffs wurden nach und nach unter häufigem Schütteln 25 *g* feinst gepulverten Aluminiumchlorids eingetragen. Nach dem Abflauen der unter Grünfärbung des Gemisches vor sich gehenden Reaktion wurde unter Rückfluß und Feuchtigkeitsabschluß so lange auf 40—50° erhitzt, bis Chlorwasserstoff nur mehr in geringem Maße sich entwickelte (zirka 3 Stunden). Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wurde der Rückstand mit Eiswasser und konzentrierter Salzsäure zersetzt. Das Reaktionsprodukt schied sich dabei in hellbraunen harten Klumpen ab, die nach dem Absaugen zur Befreiung von alkalilöslichen, amorphen Bestandteilen mit verdünnter Natronlauge ausgekocht wurden. Aus heißem Alkohol unter Zusatz von etwas Entfärbungskohle umgelöst, bildete die Substanz zu Drusen vereinigte hellgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 170°.

Ausbeute 60% der Theorie.

0·1515 *g* Substanz gaben 0·4259 *g* CO₂ und 0·0830 *g* H₂O

0·1992 *g* „ „ 0·2617 *g* AgJ.

Ber. für C₂₁H₂₂O₄: C 76·97, H 5·93, OCH₃ 16·58%.

Gef.: C 76·67, H 6·13, OCH₃ 17·26%.

Der *p*-Kresolphthalein-dimethyläther ist in Äther und Benzol schwer, in Eisessig leichter löslich. Kalte konzentrierte Schwefelsäure wurde blaugrün gefärbt, bei längerer Einwirkung der Säure trat jedoch unter Aufhellung der Farbe in Gelbgrün Zersetzung des Produktes ein.

p-Kresolphthalin-dimethyläther (II).

5 *g* des *p*-Kresolphthalein-dimethyläthers wurden in 200 cm^3 kochenden Alkohols gelöst und bei fortwährendem Erhitzen der fünfständigen Einwirkung von 50 *g* 3%igen Natriumamalgams unterworfen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Reduktionsprodukt durch verdünnte Salzsäure in Freiheit gesetzt und kristallisierte aus heißem Eisessig in Büscheln farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 212—214°.

Ausbeute fast quantitativ.

0·1525 *g* Substanz gaben 0·4243 *g* CO₂ und 0·0898 *g* H₂O.

Ber. für C₂₁H₂₄O₄: C 76·55, H 6·43%.

Gef.: C 75·88, H 6·59%.

Die Alkalisalze des *p*-Kresolphthalin-dimethyläthers sind in verdünnten Lösungen der entsprechenden Alkalien schwer löslich und bilden farblose flimmernde Nadeln.

Anissäurephthalin (III).

3 *g* des *p*-Kresolphthalin-dimethyläthers wurden in verdünnter Kalilauge gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 6·5 *g* Kaliumpermanganats versetzt. Beim Erwärmen auf

kochendem Wasserbade trat alsbald Abscheidung von Mangan-dioxydhydrat ein. Nach fünfstündigem Erhitzen wurde der Überschuß des Kaliumpermanganats durch Alkohol zerstört und aus dem Filtrat des Braunsteins das Oxydationsprodukt durch verdünnte Salzsäure ausgefällt. Es kristallisierte aus heißem Eisessig in farblosen Nadeln, die bei 318—320° unter geringer Gasentwicklung schmolzen.

Ausbeute 90% der Theorie.

0·1521 g Substanz gaben 0·3662 g CO₂ und 0·0661 g H₂O.

Ber. für C₂₄H₂₀O₈: C 66·03, H 4·62%.

Gef.: C 65·94, H 4·86%.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° im Vakuum getrocknet.

2, 2'-Dimethoxy-9-phenylantranol-5, 5'-dicarbonsäure (IV) und 2, 2'-Dimethoxy-9-phenylantron-5, 5'-dicarbonsäure (V).

2 g des analysenreinen Anissäurephthalins wurden unter Kühlung mit der 25fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure übergossen (unreines Ausgangsmaterial wurde hierbei unter Entwicklung von Schwefeldioxyd angegriffen) und 12 Stunden stehen gelassen. Die Lösung, deren Farbe sich dann aus Hellgelb in Rotgelb verwandelt hatte, wurde nun in viel kaltes Wasser gegossen. Das Kondensationsprodukt schied sich dabei in gelben amorphen Flocken ab, die, abgesaugt, zur Befreiung von Schwefelsäure mit verdünnter Salzsäure gewaschen werden mußten, da das Produkt bei Anwendung reinen Wassers in trüber Lösung durchs Filter lief. Der Körper war in Äther, Alkohol und Benzol, ferner in Alkalien mit gelber Farbe unter hellblauer Fluoreszenz löslich, diese verschwand jedoch bei längerem Stehen der Lösungen, rascher beim Kochen. Eine Isolierung dieser Substanz, die wohl als 2,2'-Dimethoxy-9-phenylantranol-5,5'-dicarbonsäure zu bezeichnen ist, war wegen ihrer raschen Umwandlung in das Anthronderivat nicht möglich. Die 2,2'-Dimethoxy-9-phenylantron-5,5'-dicarbonsäure dagegen kristallisierte aus viel heißem Eisessig, in welchem Lösungsmittel die Tautomerisierung besonders rasch erfolgt, in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 340° unter Zersetzung.

Ausbeute 30% der Theorie.

0·1399 g Substanz gaben 0·3505 g CO₂ und 0·0567 g H₂O.

Ber. für C₂₄H₁₈O₇: C 68·88, H 4·34%.

Gef.: C 68·33, H 4·54%.

Auch diese Substanz wurde vor der Analyse durch Erhitzen im Vakuum bei 100° vom adsorbierten Lösungsmittel befreit.

2',7'-Dimethyl-1-thiofluoran (VI).

20 g Phthalylchlorids und 27·5 g *p*-Thiokresolmethyläthers wurden, in 100 cm³ trockenen Schwefelkohlenstoffs gelöst, in

üblicher Weise durch Hinzufügen von 30 *g* feinst gepulverten Aluminiumchlorids zur Reaktion gebracht. Beim Erwärmen des Reaktionsgemenges auf 40—50° konnte Entweichen von Schwefelwasserstoff fast gar nicht beobachtet werden. Nach der üblichen Aufarbeitung schied sich das Reaktionsprodukt in Form öliger, brauner Konglomerate ab, die nach kurzer Zeit kristallinisch erstarrten. Nach dem Absaugen wurde der Körper tüchtig abgepreßt, wodurch eine ölige Beimengung entfernt werden konnte. Die so gereinigte Substanz kristallisierte aus heißem Eisessig oder Alkohol in schönen, farblosen Nadelaggregaten vom Schmelzpunkt 228—230°.

Ausbeute 55% der Theorie.

0·1642 *g* Substanz gaben 0·4586 *g* CO₂ und 0·0634 *g* H₂O.

0·2084 *g* " " 0·1420 *g* BaSO₄.

Ber. für C₂₂H₁₆O₂S: C 76·70, H 4·69, S 9·32%.

Gef.: C 76·17, H 4·32, S 9·36%.

Das 2',7'-Dimethyl-1-thiofluoran ist in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe unter starker hellbrauner Fluoreszenz löslich. Beim Erwärmen bis auf 120° war diese Lösung beständig, bei Steigerung der Temperatur auf 150° schlug unter Entwicklung von Schwefeldioxyd die Farbe in Dunkelgrün um.

2' 7'-Dimethyl-1-thiohydrofluoransäure (VII).

5 *g* des 2',7'-Dimethyl-1-thiofluorans wurden in 200 *cm*³ siedenden Alkohols eingetragen und zu der Lösung allmählich 200 *g* 3%igen Natriumamalgams hinzugefügt. Nach 10stündigem Kochen wurde der Alkohol soweit als möglich abdestilliert und der Rückstand nach dem Erkalten in wenig Wasser aufgelöst. Dann wurde sofort vom Quecksilber und geringfügigen Verunreinigungen abfiltriert und die klare Lösung mit viel Wasser zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit entstand eine immer dichter werdende Trübung und es schieden sich äußerst feine, farblose Kristalle in der Menge von 2 *g* ab, die identisch mit dem Ausgangsmaterial waren. Das Filtrat davon, das sich auch bei weiterem Wasserzusatz und längerem Kochen nicht mehr trübte, ergab beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure das Reduktionsprodukt in farblosen, amorphen Flocken. Die 2' 7'-Dimethyl-1-thiohydrofluoransäure kristallisierte aus heißem Eisessig in farblosen, derben Prismen vom Schmelzpunkt 192—195°.

Ausbeute mit Berücksichtigung des zurückerhaltenen Ausgangsmaterials fast theoretisch.

0·1615 *g* Substanz gaben 0·4476 *g* CO₂ und 0·0718 *g* H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₈O₂S: C 76·25, H 5·24%.

Gef.: C 75·59, H 4·98%.

Das Natriumsalz der 2', 7'-Dimethyl-1-thiohydrofluoransäure ist gallertartig und in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

2,7-Dimethyl-coerthion (VIII).

Bei Anwendung fast aller gebräuchlichen Wasserentziehungsmittel bildete sich durch Oxydationswirkung der Ausgangskörper dieser Versuchsreihe das 2',7'-Dimethyl-1-thiofluoran zurück. Schließlich gelang es uns, unter Anwendung von Phosphorpentoxyd das gewünschte Ziel, allerdings mit mäßiger Ausbeute, zu erreichen.

Eine siedende Lösung von 2 g der 2',7'-Dimethyl-1-thiohydrofluoransäure in 50 cm³ Benzols wurde mit der fünffachen Menge an Phosphorpentoxyd versetzt. Das Phosphorpentoxyd färbte sich alsbald dunkelgrün, während die rotbraun gewordene Flüssigkeit starke gelbgrüne Fluoreszenz aufwies (diese ist jedoch ausschließlich dem Entstehen von Nebenprodukten zuzuschreiben, da das reine 2,7-Dimethyl-coerthion diese Eigenschaft nicht besitzt). Nach zweistündigem Erhitzen unter Rückfluß und Feuchtigkeitsabschluß wurde durch Zugabe von Wasser der Überschuß des Phosphorpentoxyds zerstört und das Reaktionsprodukt durch Schütteln mit weiteren Mengen Benzols zur Gänze in Lösung gebracht. Nach der Trennung von der wässerigen Schichte und mannigfachen Verunreinigungen hinterließ die benzolische Lösung nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels einen graubraunen, alkaliumlöslichen Rückstand, der, aus heißem Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, graue, glänzende Nadeln lieferte, die bei 188—190° unter Zersetzung schmolzen.

Ausbeute 20% der Theorie.

4·719 mg Substanz gaben 13·902 mg CO₂ und 2·080 mg H₂O⁵.

Ber. für C₂₂H₁₆OS: C 80·44, H 4·92%.

Gef.: C 80·34, H 4·93%.

Das 2,7-Dimethyl-coerthion ist in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Erwärmen in Smaragdgrün übergeht, löslich.

⁵ Diese Mikroanalyse hat Herr Dr. Jusa, Wien, ausgeführt.