

Über die Austauschfähigkeit von Halogen in halogensubstituierten Phtalsäuren;

von

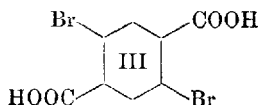
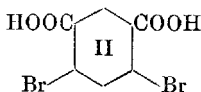
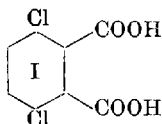
A. Eckert und F. Seidel.

[Aus dem chemischen Laboratorium der landwirtschaftl. Fachabteilung der Prager deutschen technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd.]

(Eingegangen am 4. Juni 1921.)

Ullmann¹⁾ hat in Gemeinschaft mit einer großen Zahl von Mitarbeitern gezeigt, daß das Halogenatom in aromatischen Verbindungen bei Gegenwart von Kupfer ungemein leicht durch verschiedene Reste austauschbar ist. So hat er aus *o*-Chlorbenzoesäure leicht Diphenylamin-*o*-carbonsäure und Phenyläther-*o*-carbonsäure erhalten, indem er die *o*-Chlorbenzoesäure bei Gegenwart von Kupfer mit Anilin oder Phenol kondensierte. Durch Ringschluß kam er von diesen Substanzen leicht zum Acridon, bzw. zum Xanthon.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, inwieweit sich halogenierte Phtalsäuren für die Darstellung ähnlicher hochkondensierter Systeme eignen. Es wurde untersucht: 3,6-Dichlor-*o*-phtalsäure (I), 4,6-Dibromisophtalsäure (II) und 2,5-Dibromterephthalsäure (III).



Dabei zeigte sich, daß das Halogen in der Dichlor-*o*-phtalsäure wenig zu Austauschreaktionen geeignet ist, während sich die beiden anderen Säuren recht gut für Umsetzungen dieser Art eignen.

¹⁾ Z. B. Ann. Chem. 355, 312 und 359 (1907).

Versuchsteil.

I. 3,6-Dichlor-o-phtalsäure.

Um die 3,6-Diphenoxy-o-phtalsäure herzustellen, wurden 10 g reine 3,6-Dichlorphtalsäure in eine Lösung von 5 g Ätzkali und 30 g Phenol eingetragen und unter Zusatz von etwas Kupfer am Rückflußkühler gekocht.

Während o-Chlorbenzoesäure bei der gleichen Behandlung bereits nach einer Stunde vollständig in Phenoxybenzoesäure übergegangen ist, mußte in unserem Falle viel länger zum Sieden erwärmt werden. Die Schmelze färbt sich dabei dunkelviolett und scheidet Chlorkalium aus. Nach 15 stündigem Kochen wurde mit Wasser verdünnt, angesäuert und das überschüssige Phenol mit Wasserdampf abgetrieben. Als Rückstand erhält man ein braunes Harz, welches mehrmals mit Wasser ausgekocht wurde, um unveränderte Dichlorphtalsäure zu entfernen. Der Rückstand ist in Soda mit schöner, roter Farbe vollständig löslich, mit wenig Salzsäure fällt aus der Lösung zunächst eine dunkle schmierige Substanz aus. Das Filtrat davon liefert, mit Salzsäure angesäuert, ein hellbraunes Harz, das nach einiger Zeit fest wird. Die Substanz erwies sich als halogenfrei, doch waren alle Versuche, sie durch Umkrystallisieren zu reinigen, vergeblich. Aus diesem Grunde wurde von weiteren Versuchen abgesehen.

Ganz vergeblich waren unsere Bemühungen, das Chlor in der Dichlor-o-phtalsäure durch den Anilidorest zu ersetzen.

Aus dem Angeführten ist ersichtlich, daß das Chlor in der 3,6-Dichlor-o-phtalsäure zu Umsetzungen wenig geeignet ist. Erzwingt man einen Austausch des Halogens z. B. durch Kalischmelze, so findet gleichzeitig auch eine Umlagerung statt:

5 g 3,6-dichlorphtalsaures Kalium wurden mit 50 g Kaliumhydroxyd, etwas Wasser und einer Spur Kupfer auf 180° erhitzt. Dann wurde die Schmelze in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Die gesamte Dichlorphtalsäure wurde unverändert wieder gewonnen.

Es wurde daher eine neue Schmelze bei 310° durchgeführt. Bei dieser Temperatur ist die Dichlorphtalsäure nach 1½ bis 2 Stunden fast vollständig verschwunden. Man löst die Schmelze

in Wasser auf, säuert mit Schwefelsäure an, bis Kongopapier gebläut wird. Dabei macht sich ein deutlicher Phenolgeruch bemerkbar. Die erhaltene Lösung wird auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und der Salzurückstand mit Äther extrahiert.

Die nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende Säure wird in Ammoniak gelöst und die ammoniakalische Lösung mit Chlorcalciumlösung versetzt. Dabei fällt eine geringe Menge Niederschlag aus. Die Prüfung desselben ergab, daß er aus dichlorphtalsäurem Calcium besteht. Das Filtrat von diesem wurde abermals angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Vertreiben des Äthers bleibt eine dunkelbraun gefärbte Säure zurück, die in Wasser sehr leicht löslich ist. Man erhält aus 20 g Dichlorphtalsäure 12 g der genannten rohen Säure. Mit Ferrichlorid gibt sie eine blaugrüne Färbung. Nach oftmaligem Umkrystallisieren aus Wasser verschwindet die Eisenchloridreaktion schließlich vollständig, und der Schmelzpunkt der Säure steigt von 220 auf 231°.

Die Mutterlauge von der bei 231° schmelzenden Säure wurde mit Bleiacetalösung versetzt. Der Bleiniederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Beim Eindampfen des Filtrats hinterbleibt ebenfalls die bei 231° schmelzende Säure.

Bei näherer Prüfung erwies sich die so erhaltene Säure als identisch mit α -Resorcylsäure, für welche in der Literatur der Schmp. 233° angegeben ist. Charakterisiert konnte die Säure leicht werden durch ihre Überführung in Anthrachryson.

Es wurde schon erwähnt, daß die rohe Säure mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung gibt. Die diese Färbung verursachende Substanz befindet sich zur Hauptmenge in der von der Bleifällung verbleibenden Lauge. Entfernt man aus dieser Lauge das Blei mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure und dampft dieselbe ein, so erhält man einen dunkel gefärbten Rückstand, der mit Eisenchloridlösung eine stark blaugrüne Färbung gibt. Möglicherweise besteht dieser Rückstand vornehmlich aus Protocatechusäure, doch konnte dieselbe in reinem Zustande daraus nicht isoliert werden.

II. 4,6-Dibromisophtalsaure.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung dieser Säure diente das 4,6-Dibrom-m-xylo¹⁾. Die Oxydation desselben in Eisessiglösung mit Chromsäure²⁾ lieferte uns unbefriedigende Ausbeuten. Viel zweckmäßiger nimmt man die Oxydation in zwei Stufen vor, indem man zunächst mit Salpetersäure zu 4,6-Dibrom-m-toluylsäure oxydiert.

Für die Ausführung der Oxydation kann man das bei 60–64° schmelzende rohe Dibrom-m-xylo¹⁾ verwenden. 30 g desselben wurden mit 180 ccm Salpetersäure (1,4) und 100 ccm Wasser am Rückflußkühler durch 8 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene Säure abfiltriert, mit Wasser gewaschen und sodann mit Soda in Lösung gebracht. Zur Entfernung unoxydierter Anteile wird die trübe Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Die extrahierte Lösung liefert mit Salzsäure die Säure in weißen Flocken. Zur Reinigung kocht man dieselbe mehrmals mit großen Mengen Wasser aus. Die Säure hat dann einen Schmelzpunkt von 166°. Um sie weiter zu reinigen, kann man sie heiß in Alkohol lösen und so lange Wasser zusetzen, bis sich die Lösung zu trüben beginnt, worauf man erkalten läßt. Die gleiche Reinigungsoperation wiederholt man mit Aceton.

Die Säure ist schwer löslich in warmem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig. Sehr gut als KrySTALLISATIONSMITTEL eignet sich schwach verdünnte Salpetersäure (2 Teile Salpetersäure und 1 Teil Wasser). Man erhält so eine reinweiße, schön krystallinische Säure, die bei 174° schmilzt.

0,4377 g gaben 15,4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Berechnet für $C_8H_6O_2Br_2$:	Gefunden (durch Titration):
Mol.-Gew. 293,9	290,4.

0,1232 g gaben 0,1563 g AgBr.

Berechnet für $C_8H_6O_2Br_2$:	Gefunden:
Br 54,4	54,0 %.

Zur Reinigung der Säure eignet sich auch das Kalisalz. Man stellt dasselbe dar durch Auflösen der Säure in Pott-

¹⁾ Auwers, Ber. 32, 3312 (1899).

²⁾ Schulz, Ber. 18, 1762 (1885) (Oxyd. von 2,5-Dibrom-p-xylo¹⁾).

342 Eckert u. Seidel: Die Austauschfähigkeit usw.

aschelösung. Es ist in heißem Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert beim Erkalten in Nadelchen, die sich zu Warzen vereinigen. Die aus dem Kalisalz regenerierte Säure zeigt die bereits oben angeführten Eigenschaften.

Analyse des Kalisalzes:

0,3499 g (trocken) gaben 0,0919 g K_2SO_4 .

Berechnet für $C_8H_5O_2Br_2K$:		Gefunden:
K	11,8	11,8 %.

30 g reines Dibrom-*m*-xylol liefert 20 g bei 168—170° schmelzende rohe Säure.

Zur Herstellung des Methylesters kocht man die Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure. Nach Entfernung des überschüssigen Methylalkohols wird der Ester aus der mit Wasser verdünnten Lösung ausgeäthert und nicht veresterte Säure durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Lauge entfernt. Beim Abdampfen des Äthers hinterbleibt der Ester als farbloses Öl, das bei 203—206° (758 mm) unzersetzt destilliert. Nach einigem Stehen wird der Ester fest. Zur weiteren Reinigung krystallisiert man aus Petroläther (30—50°) um. Man erhält auf diese Weise kleine Kryställchen vom Schmelzpunkt 43°.

0,3454 g (nach Zeisel) gaben 0,2597 g AgJ.

Berechnet für $C_8H_5O_2Br_2$:		Gefunden:
OCH ₃	10,1	9,9 %.

Der Ester ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und zeigt einen angenehmen Geruch.

Zur Überführung des Esters in das Säureamid läßt man den Ester mit wäßrigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach längerem Stehen wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Reaktionsprodukt besteht zur Hauptmenge aus noch unverändertem Ester. Zur Trennung der beiden Komponenten wird mit siedendem Petroläther behandelt, wobei der Ester leicht in Lösung geht, während das Amid als schwer löslich zurückbleibt.

Zur weiteren Reinigung krystallisiert man das Amid noch aus Alkohol um und erhält weiße Nadeln vom Schmp. 188°, die in Alkohol leicht löslich sind.

0,1161 g gaben 4,9 ccm N bei 22° und 744 mm.

Berechnet für $C_8H_7OBr_2N$:		Gefunden:
N	4,8	4,8 %.

Zwecks Oxydation zur 4,6-Dibromisophtalsäure werden 24 g rohe, bei 166° schmelzende Dibrom-m-toluylsäure mit 6 g Pottasche in wenig Wasser gelöst und zu einer Lösung von 26 g Kaliumpermanganat in 2¹/₂ Liter Wasser zugesetzt; man erwärmt die Mischung durch 12 Stunden auf dem Wasserbade, setzt dann zur Zerstörung des überschüssigen Permanganats Natriumsulfit zu, säuert mit Schwefelsäure an und löst den ausgeschiedenen Braunstein durch weiteren Zusatz von Natriumsulfit. Nach dem Erkalten wird von der ausgeschiedenen Säure abfiltriert und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Der Abdampfrückstand des Äthers wird mit der direkt ausgeschiedenen Säure vereinigt. Da die rohe Säure durch die Eisenchloridreaktion zeigt, daß sie mit Spuren von Oxysäuren verunreinigt ist, und da sich weiter zeigte, daß sie noch unoxydiertes Ausgangsmaterial enthält, wurde sie über das Bariumsalz gereinigt. Zu diesem Zwecke behandelt man die Säure mit einer Aufschwemmung von Bariumcarbonat in der Hitze, filtriert heiß ab und versetzt nach dem Erkalten mit einer geringen Menge Salzsäure. Dadurch fällt zuerst die der Oxydation entgangene Toluylsäure. Man filtriert von dieser ab und fällt aus dem Filtrat durch weiteren Zusatz von Salzsäure die Dibromisophtalsäure aus.

Zur Reinigung krystallisiert man noch zweimal aus Wasser um, wonach die so gereinigte Säure noch eine schwache Eisenchloridreaktion zeigt.

Da die wäßrige Lösung der Säure mit Eisenchlorid einen gelben Niederschlag gibt und hierdurch die Farbenreaktion leicht verdeckt werden kann, empfiehlt es sich, die Reaktion in alkoholischer Lösung vorzunehmen. Hierbei geben Spuren von Oxysäuren die rotviolette Färbung.

Aus 24 g roher Toluylsäure erhält man:

2 g Toluylsäure zurück,

20 g der zweimal aus Wasser umkrystallisierten Dibromisophtalsäure,

2 g Dibromisophtalsäure aus der Mutterlauge.

Die so hergestellte Säure schmilzt bei 250—254°

344 Eckert u. Seidel: Die Austauschfähigkeit usw.

Zur weiteren Reinigung wurde der Ester dargestellt: 5 g Säure werden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und die Lösung mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Nach dem Abdestillieren des Alkoholüberschusses wird mit Äther ausgeschüttelt. Der aus Methylalkohol umkrystallisierte Ester besteht aus weißen Kryställchen, die leicht löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Methylalkohol sind und bei 134° schmelzen.

0,2150 g (nach Zeisel) gaben 0,2857 g AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_8O_4Br_2$:		Gefunden:
OCH ₃	17,6	17,6 %.

Zum Verseifen löst man den Ester in Eisessig, erhitzt zum Sieden und versetzt mit konzentrierter Salzsäure bis zur Bildung einer Trübung. Man kocht so lange unter zeitweisem Zusatz geringer Mengen Salzsäure, bis eine Probe mit Wasser keine Fällung mehr gibt, dann dampft man ein und krystallisiert aus Wasser um.

Die Säure ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisiert beim Erkalten in schönen Nadeln aus. Auch aus Alkohol und Essigsäure kann sie leicht umkrystallisiert werden.

0,2018 g gaben 0,2303 g AgBr.

Berechnet für $C_8H_4O_4Br_2$:		Gefunden:
Br	49,3	48,6 %.

Die Säure für diese Analyse war aus Wasser krystallisiert.

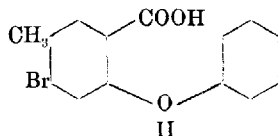
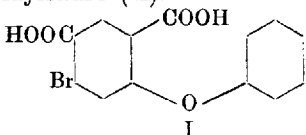
Eine über den Ester gereinigte Analyse gab folgende Zahlen:

0,3524 g gaben 0,4051 g AgBr. Gefunden: 48,9 % Br.

Mit der so erhaltenen Dibromisophtalsäure wurde nun der Versuch unternommen, mit Hilfe der Ullmannschen Methode die Bromatome durch Phenoxyreste zu ersetzen.

1. Einführung eines Phenoxyrestes.

4-Brom-6-phenoxyisophtalsäure (I) und 4-Brom-6-phenoxy-m-toluylsäure (II):



Um nur ein Bromatom in der Säure durch Phenoxy zu ersetzen, wurde in eine Lösung von 5 g Kaliumhydroxyd in 30 g Phenol und etwas Kupferoxyd 5 g Dibromisophtalsäure eingetragen. Nachdem die Mischung 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt worden war, zeigte es sich, daß dieses Reaktionsgemisch noch etwa die Hälfte an unveränderter Isophtalsäure enthielt. Es wurde daher der gleiche Ansatz 8 Stunden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und das überschüssige Phenol mit Wasserdampf abgekühlt. Die unveränderte Isophtalsäure wird durch wiederholtes Kochen mit heißem Wasser entfernt.

Das wasserunlösliche Reaktionsprodukt (etwa $\frac{3}{4}$) wird in Alkohol gelöst, beim Erkalten krystallisiert eine Säure aus, die sich durch Schmelzpunkt und Titration als die später beschriebene Diphenoxysäure erweist. Da auf diesem Wege die Herstellung der Monophenoxysäure nicht möglich ist, wurde der Weg über die 4,6-Dibrom-m-toluylsäure eingeschlagen.

Zu diesem Zwecke wurden in eine Schmelze von 5 g Ätzkali in 30 g Phenol, nebst etwas Kupferpulver, 5 g Dibrom-m-toluylsäure eingetragen und eine Stunde rückfließend gekocht. Nach Entfernung des Phenols wurde das Reaktionsprodukt in Soda gelöst. Die Fällung mit Salzsäure zeitigt die Monophenoxysäure in Form eines dunklen, klebrigen Harzes. 30 g Dibrom-m-toluylsäure geben 30 g rohe harzige Bromphenoxy-m-toluylsäure.

Zur Reinigung löst man die Säure in Eisessig, kocht mit Tierkohle und versetzt die filtrierte heiße Lösung so lange mit Wasser, bis sich eine bleibende Trübung zeigt.

Besser erfolgt die Reinigung, indem man die Säure in Sodalösung in der Hitze auflöst und die klare Lösung mit überschüssiger, gesättigter Sodalösung versetzt. Das Natriumsalz der Säure wird dadurch in Form glänzender Krystallschüppchen ausgefällt. (Bemerkenswert ist, daß man durch Kochsalz das Natriumsalz nicht in der gleichen Weise aus-salzen kann.) Nach dem Erkalten wird abfiltriert und zur weiteren Reinigung das Natriumsalz abermals in heißem Wasser gelöst und neuerdings mit Soda ausgesalzen. Nach dem Absaugen und Trocknen erhält man das Natriumsalz als eine

schuppige Krystallmasse. Durch Lösen in Wasser und Zersetzen mit Salzsäure fällt die freie Säure als weiße krystallinische Masse vom Schmp. 137° aus. Zur völligen Reinigung kann man noch aus Essigsäure umkrystallisieren.

0,1013 g gaben 0,0629 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3Br$:	Gefunden:
Br 26,0	26,4 %.

Aus 30 g roher Säure erhält man so 15 g reiner Säure. Die dunkel gefärbte Mutterlauge vom Natriumsalz gibt beim Ansäuern den Rest der Säure in Form eines dunklen, klebrigen Harzes.

Zur Überführung der Säure in die 4-Phenoxy-6-bromisophtalsäure werden 10 g 6-Brom-4-phenoxy-m-toluylsäure nebst 3 g Pottasche in wenig Wasser gelöst. Diese Lösung wird in eine Lösung von 11 g Kaliumpermanganat in 300 ccm Wasser eingegossen und 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf zerstört man mit Formaldehyd das überschüssige Permanganat, versetzt mit Oxalsäure und säuert mit Schwefelsäure an. Man erhält Phenoxybromisophtalsäure als ein weißes, krystallinisches Pulver. Zur Reinigung löst man die Säure in Alkohol und versetzt die heiße alkoholische Lösung so lange mit Wasser, bis eine schwache Trübung auftritt.

Die gereinigte Säure krystallisiert in Nadelchen und ist sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in heißem Wasser. Sie schmilzt bei $248-249^{\circ}$.

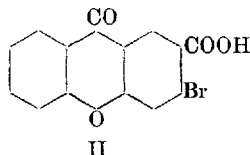
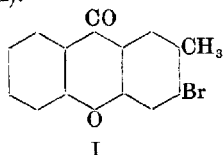
0,2076 g gaben 12,1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Berechnet für $C_{14}H_9O_5Br$:	Gefunden (durch Titration):
Mol.-Gew. 339	342.

0,1839 g gaben 0,1021 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_9O_5Br$:	Gefunden:
Br 23,7	23,6 %.

2-Methyl-3-bromxanthon (I) und 3-Bromxanthon-2-carbonsäure (II):



Zur Erzielung des Ringschlusses wird 1 g der 4-Brom-6-phenoxy-m-toluylsäure mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die schwefelsaure Lösung wird sodann in Wasser gegossen und das gefällte Rohprodukt zur Entfernung unangegriffener Säuren mit wäßrigem Ammoniak ausgelaut. Es ist nicht notwendig, zur Darstellung des Xanthon die Säure zu reinigen. Wenn man von der rohen, harzigen Säure ausgeht, erhält man ein braun gefärbtes Rohprodukt, das durch Behandlung mit Ammoniak leicht reinweiß wird. Man krystallisiert dann noch aus Eisessig um.

Methylbromxanthon ist leicht löslich in Methylalkohol und Eisessig, beim Erkalten krystallisiert es in Nadeln vom Schmp. 146°.

Die Brombestimmung wurde nach Carius durchgeführt.

0,1548 g gaben nach Carius 0,1014 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_9O_2Br$:

Br 27,7

Gefunden:

27,9 %.

Die Lösung des Xanthon in Schwefelsäure ist gelb gefärbt, zeigt jedoch eine für ein Xanthonderivat auffallend schwach grünliche Fluorescenz.

Zur Darstellung von 3-Bromxanthon-2-carbonsäure wurde eine Lösung von Brommethylxanthon in Eisessig mit Schwefelsäure angesäuert und zu dieser eine wäßrige Lösung von Chromtrioxyd zugefügt. Die Substanz ist gegen Oxydationsmittel ungemein beständig, und selbst nach 12 stündigem Kochen ist die Hauptmenge noch unverändert.

Zur Isolierung der gebildeten Säure wird das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, abfiltriert und das Filtrat chromfrei gewaschen. Hierauf wird mit verdünntem Ammoniak ausgekocht und vom unveränderten Brommethylxanthon abfiltriert. Durch Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure fällt die Bromxanthoncarbonsäure in weißen Flöckchen aus.

Zur Reinigung wird aus Eisessig umkrystallisiert.

Weit besser erhält man die Säure, wenn man von der 4-Brom-6-phenoxyisophtalsäure ausgeht. Die Überführung derselben in 3-Bromxanthon-2-carbonsäure kann entweder mittels konzentrierter Schwefelsäure oder über das Säurechlorid erfolgen.

Nach der ersten Methode erhitzt man einen Teil der Säure mit 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde auf dem Wasserbade. Die Lösung wird dann in Wasser gegossen, und die ausgeschiedene Säure abfiltriert. Man reinigt sie durch Krystallisation aus Eisessig und erhält sie in Form weißer, undeutlicher Kryställchen. Die Säure ist schwer löslich in Eisessig und Alkohol und schmilzt unscharf bei 338—344°. In konzentrierter Schwefelsäure ist sie mit gelber Farbe löslich und zeigt schwach gelbgrüne Fluoreszenz. Wie aus der Analyse ersichtlich ist, ist die so erhaltene Säure nicht ganz rein.

0,2613 g, in Wasser suspendiert, gaben 8,67 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Berechnet für $C_{14}H_7O_4Br$:	Gefunden (durch Titration):
Mol.-Gew. 319	301,4.

0,1658 g, in Alkohol suspendiert, gaben 5,32 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Berechnet für $C_{14}H_7O_4Br$:	Gefunden (durch Titration):
Mol.-Gew. 319	312.

0,1648 g gaben 0,0948 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_7O_4Br$:	Gefunden:
Br 25,1	24,5 %.

Zur Darstellung über das Säurechlorid werden 10 g fein gepulverte Bromphenoxyisophtalsäure mit 25 ccm Benzol übergossen und sodann 7 g Phosphorpentachlorid zugesetzt. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Sieden ist die lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung beendet und die Säure bis auf einen kleinen Rest in Lösung gegangen. Nun fügt man in Portionen 5 g fein gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid zu, wobei man jedesmal die stürmisch einsetzende Reaktion ablaufen läßt.

Nach beendetem Eintragen des Aluminiumchlorids wird noch ca. 20 Minuten zum Sieden erhitzt; sodann wird erkalten gelassen, vorsichtig Wasser zugesetzt und mit Salzsäure angesäuert. Nachdem das Benzol durch Wasserdampfdestillation entfernt wurde, wird die erhaltene Säure filtriert.

Zur Reinigung läßt man die Säure durch Sodalösung gehen; aus dem Filtrat kann man mit Salzsäure ca. 7 g Xanthoncarbonsäure abscheiden.

Die Methode ist der Schwefelsäuremethode vorzuziehen, doch ist auch die nach derselben dargestellte Säure nicht ganz rein.

0,1381 g gaben 4,68 cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Berechnet für $C_{14}H_7O_4Br$:	Gefunden (durch Titration):
Mol.-Gew. 319	295.

Zur Darstellung des 3-Bromxanthon-2-carbonsäuremethylesters löst man die Säure in konzentrierter Schwefelsäure und versetzt die Lösung mit dem gleichen Volumen Methylalkohol. Das Gemisch wird eine Stunde rückfließend gekocht, das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt, abfiltriert und zur Entfernung unveränderter Säure mit Soda gewaschen.

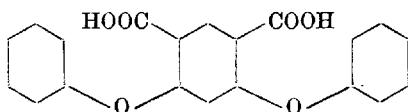
Der Ester ist leicht löslich in Methylalkohol und krystallisiert aus diesem in nahezu weißen Nadeln, die bei 154—155° schmelzen.

0,2082 g gaben nach Zeisel 0,1418 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_8O_4Br$:	Gefunden:
OCH_3 9,3	9,0 %.

2. Einführung von zwei Phenoxyresten.

4,6-Diphenoxyisophthalsäure:



Zu einer Schmelze von 60 g Phenol, 70 g Pottasche und etwas Kupferpulver bringt man 10 g rohe Dibromisophthalsäure. Nach kurzem Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit violett. Man erhält eine Stunde rückfließend im Sieden und entfernt das überschüssige Phenol durch Wasserdampfdestillation, nachdem man die Säure mit Salzsäure gefällt hat.

Die Säure wird in Soda gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Aus dem Filtrat fällt man mit wenig Salzsäure, die man bis zum Erscheinen reiner Säure tropfenweise zusetzt, zuerst die harzigen Verunreinigungen aus und filtriert von diesen ab. Sodann fällt man die Säure durch weiteren Zusatz von Salzsäure aus. Die Ausbeute beträgt 10 g.

Zur Reinigung krystallisiert man aus Alkohol um; die Säure ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig. Sie schmilzt bei 256—258°.

350 Eckert u. Seidel: Die Austauschfähigkeit usw.

0,2095 g gaben 11,91 cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

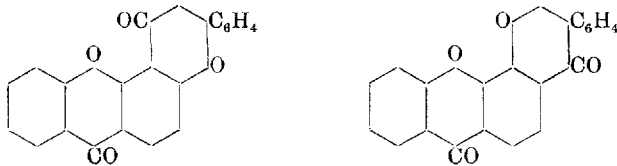
Berechnet für $C_{20}H_{14}O_6$:	Gefunden (durch Titration):
Mol.-Gew. 350,2	351,8.

0,1083 g gaben 0,2717 g CO_2 und 0,0405 g H_2O .

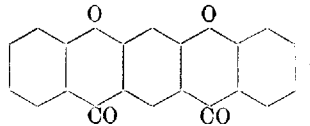
Berechnet für $C_{20}H_{14}O_6$:	Gefunden:
C 68,6	68,4 %
H 4,0	4,2 „

Durch Ringschluß gelangt man von der Diphenoxyisophthalsäure zu einem „Dixanthon“.

Dixanthere sind in der Literatur zwei beschrieben. Beide wurden von Kostanecky¹⁾ dargestellt, der sie als Nebenprodukte bei der Darstellung von Oxyxanthon aus Salicylsäure und Phenolen erhielt. Auf Grund seiner Versuche gibt Kostanecky den beiden Dixanthenen folgende Formeln:



Unsere Säure liefert folgendes Dixanthon:



Zur Darstellung des Dixanthon wurden 7 g Säure mit 70 g konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Da man durch direktes Eingießen der Reaktionsflüssigkeit einen unfiltrierbaren, schleimigen Niederschlag erhält, wurde die schwefelsaure Lösung in eine Krystallisierschale gegossen und unter einer Glasglocke über stark angefeuchtetem Filterpapier über Nacht stehen gelassen. Dabei scheidet sich die Hauptmenge in feinen Kryställchen aus. Man verdünnt weiter unter fortgesetztem Rühren und Kühlen mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser und filtriert die noch ziemlich starke Schwefelsäure über ein gehärtetes Filter ab. Das braun gefärbte Filtrat enthält noch organische Substanz. Der Rückstand

¹⁾ Ber. 25, 1654 (1892) und 26, 71 (1893).

nimmt beim Waschen mit Wasser sofort schleimige Beschaffenheit an und wird durchs Filter mitgerissen. Man muß das Waschen daher vermeiden und schlägt zweckmäßig folgenden Weg ein. Der Filtrerrückstand wird mit gepulverter Pottasche verrührt, bis die Masse alkalisch reagiert. Nach dem Trocknen wird das feinst gepulverte Material mit Xylol erschöpfend extrahiert. Auf diese Weise gewinnt man aus dem Reaktionsgemisch etwa $1\frac{1}{2}$ g Dixanthon, das sich bereits während der Extraktion abscheidet.

Zur Reinigung krystallisiert man es am besten aus Nitrobenzol um.

Das Dixanthon krystallisiert in langen, schwach gelblichen Nadeln, löst sich sehr schwer in Alkohol und Benzol, leichter in Xylol und Eisessig, am besten aber in Nitrobenzol. Es ist ferner leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure; die Lösung ist gelb und zeigt starke gelbgrüne Fluorescenz. Der Schmelzpunkt ist 353° .

0,2712 g gaben 0,7575 g CO_2 und 0,0848 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_4$:		Gefunden:
C	76,4	76,2 %
H	3,2	3,5 „

Die schlechte Ausbeute ist darauf zurückzuführen, daß der größte Teil in eine Sulfosäure des Dixanthon überführt wird.

Zur Isolierung derselben wurde die oben erwähnte wäßrige Lösung und das mit Xylol ausgelaugte Material in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure schwach angesäuert. Beim Erkalten krystallisiert dann das Kalisalz der Sulfosäure aus. Zur Reinigung krystallisiert man aus sehr verdünnter Chlorkalilösung um, wobei es allerdings häufig vorkommt, daß die gesamte Flüssigkeit zu einer durchsichtigen Gallerte erstarrt. Durch heftiges Rühren und längeres Stehenlassen bilden sich dann kleine Kryställchen des Kalisalzes.

Versuche, die unternommen wurden, um die Sulfogruppe abzuspalten, zeigten, daß die Substanz sehr beständig ist, so daß nach 2 stündigem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 180 — 190° die Sulfosäure unverändert zurück erhalten wurde. Da der Ringschluß mit konzentrierter Schwefelsäure nicht befriedigte, wurde der Weg über das Säurechlorid gewählt.

Zu diesem Zwecke wurde 1 Teil 2,4-Diphenoxyisophthalsäure mit 15 Teilen Thionylchlorid in einem Kölbchen rückfließend erhitzt. Die Säure löst sich nach kurzem Sieden nahezu völlig auf, beim weiteren Kochen scheiden sich gelbliche Kryställchen aus, deren Menge rasch zunimmt. Nach dem Verjagen des Thionylchlorids erwies sich die erhaltene Substanz als „Dixanthon“. Es war also durch die Behandlung mit Thionylchlorid ein glatter Ringschluß von statten gegangen. Dieser Vorgang ist bemerkenswert, da das Thionylchlorid mit Carbonsäuren in der Regel nur Säurechloride gibt.¹⁾

Verhalten der Diphenoxysäure beim Erhitzen.

Erwärmt man dieselbe nur wenige Grade über ihren Schmelzpunkt, so beginnt sie zu schäumen. Erwärmt man eine größere Menge durch 20 Minuten zum Sieden, so erstarrt das Reaktionsgemisch zu einer Krystallmasse. Dieses wurde fein gepulvert und zur Entfernung unveränderter Säure mit Lauge ausgekocht (wobei nur ein kleiner Teil in Lösung geht), und sodann die erkaltete Flüssigkeit ausgeäthert. Der alkali- und ätherunlösliche Anteil wird aus Nitrobenzol umkrystallisiert und erweist sich als Dixanthon.

Die ätherische Lösung hinterläßt beim Eindampfen eine geringe Menge rotbraun gefärbtes Öl, welches beim Verreiben mit Eisessig nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Auf Ton abgepreßt, erhält man nahezu farblose Krystalle, die unscharf bei 88—96° schmelzen, deren Menge jedoch zur Charakterisierung nicht hinreichte.

Versuche zur Reduktion des Dixanthons.

Zu diesem Zwecke wurde das Dixanthon in Alkohol suspendiert und mit metallischem Natrium behandelt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit rötlich, die Färbung verschwindet aber recht bald, und beim Aufarbeiten wurde das Dixanthon unverändert zurückgewonnen.

Wesentlich besser erhält man die unbeständige, rosa gefärbte Reduktionsstufe, wenn man etwas Dixanthon, zweck-

¹⁾ Hans Meyer zitiert in Analyse und Konstitutionsermittlung III. Aufl., S. 555 einen einzigen derartigen Ringschluß.

mäßig im Zustande feinsten Verteilung (wie man es z. B. durch Lösen in Alkohol und Fällungen mit Wasser erhält), mit konzentriertem Ammoniak und Zinkstaub erwärmt.

Nach kurzem Kochen färbt sich die Flüssigkeit in der Durchsicht hellviolettrot, die Lösung fluoresciert stark gelb. Zur Charakterisierung des sehr unbeständigen Reduktionsproduktes wurden noch keine weiteren Versuche unternommen.

Die Reaktion, die der Anthrachinonreaktion gleicht, eignet sich sehr gut zur Identifizierung geringer Mengen Dixanths. Auch die oben beschriebene Sulfosäure desselben zeigt diese Reaktion, wenn man ihre wäßrige Lösung mit Ammoniak und Zinkstaub erhitzt.

Um die CO-Gruppe des Dixanths vollständig zu reduzieren, wurde es mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor behandelt. Gleiche Teile Dixanthon und roter Phosphor werden mit dem zehnfachen Gewicht an Jodwasserstoffsäure 2 Stunden rückfließend im Sieden erhalten. Dann wird mit Wasser verdünnt und abfiltriert. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ergab, daß das Dixanthon unverändert geblieben ist.

Um die Reduktion zu erzwingen, wurde das gleiche Gemenge auf 180—200° erhitzt, wobei ein Teil des Dixanths in ein Öl übergeht, während der Rest unverändert bleibt. Da dieser unveränderte Rest erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol rein erhalten werden konnte, ist es wohl auch möglich, daß etwaige labile Reduktionsstufen wieder oxydiert wurden. Da eine glatte Reduktion mit Jodwasserstoffsäure nicht zu erzielen war, wurde die Zinkstaubdestillation versucht. Bei der Destillation von einem Teil Dixanthon mit 10 Teilen Zinkstaub in der gewöhnlichen Weise entsteht nur eine minimale Menge von Sublimat, während die Hauptmenge zugrunde geht. Die angestellten Reduktionsversuche führten also bisher nicht zum Ziel.

3. Einführung stickstoffhaltiger Reste.

4, 6-Dianilidophtalsäure.

5 g Dibromisophtalsäure werden mit 30 ccm Anilin, 5 g fein gepulvertem Ätzkali und etwas Kupferoxyd durch acht

Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es bildet sich rasch ein grauer Brei. Nach dem Erkalten treibt man alkalisch das Anilin durch Dampfdestillation ab und fällt die Säure mit Salzsäure aus. Man erhält einen gelbroten Niederschlag. Zur Entfernung unveränderter Dibromisophtalsäure kocht man wiederholt mit Wasser aus.

Zur Reinigung löst man die Säure am besten in Ammoniak und fällt die siedende Lösung mit Bariumchlorid. Das ausgeschiedene Bariumsalz wird heiß filtriert und 2—3 mal mit Wasser ausgekocht. Durch Zersetzen des Bariumsalzes mit Salzsäure gewinnt man die freie Säure als nahezu farblose Masse.

Zur weiteren Reinigung krystallisiert man aus Nitrobenzol um. Die erhaltene Säure ist bromfrei und erweist sich als Dianilidoisophtalsäure.

Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in heißem Xylol. Am besten löst sie sich in Nitrobenzol. Beim Erkalten krystallisiert sie in langen, schwach rötlichen Nadeln.

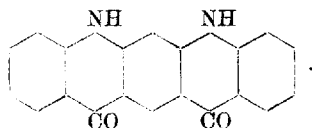
Beim Erhitzen färbt sie sich bei 265° dunkel und schmilzt unter starkem Schäumen unscharf bei 270—273°. Die farblose Lösung der Säure in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich durch Salpetersäure gelb bis gelbbraun, durch wäßrige Eisenchloridlösung prachtvoll violettrot.

0,2018 g gaben 14,2 ccm N bei 23° und 744 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_4N_2$:	Gefunden:
N	8,0
	7,9 %.

Die von dem Bariumsalz der Dianilidophtalsäure abfiltrierte Lauge liefert beim Zersetzen mit Salzsäure einen roten Niederschlag. Es ist nicht gelungen, ihn völlig zu reinigen. Nach oftmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol oder verdünntem Eisessig erhält man die Säure als graubraunes Pulver, welches Brom und Stickstoff enthält. Wegen der Schwierigkeit, die die Substanz der Reinigung entgegengesetzt, wurden weitere Versuche unterlassen, sie dürfte jedoch Monoanilidobromisophtalsäure sein. Bei der beschriebenen Versuchsanordnung erhält man nur etwa ein Drittel der berechneten Menge an Dianilidoisophtalsäure.

Durch Ringschluß gelangt man von derselben zu folgendem „Chinacridon“:



Ein Chinacridon wurde bereits von Ullmann und Maag¹⁾ beschrieben. Ein Oxyderivat eines Chinacridons beschreibt Niementowski.²⁾

Die Überführung der 4,6-Dianilidoisophtalsäure in das Chinacridon gelingt mit konzentrierter Schwefelsäure nicht. Erhitzt man die schwefelsaure Lösung, so tritt zwar Verfärbung ein, doch erhält man beim Fällen mit Wasser stets Produkte, die in Alkalien löslich sind. Es wurde daher der Versuch unternommen, den Ringschluß über das Säurechlorid durchzuführen. Zu diesem Zwecke wurde 1 $\frac{1}{2}$ g Dianilidosäure mit 5 ccm Thionylchlorid eine Stunde rückfließend erhitzt. Die Säure löst sich dabei im Thionylchlorid nicht auf, sondern es entsteht eine schwarze Masse.

Nach dem Abtreiben des Thionylchlorids wurde mit Wasser versetzt und abfiltriert. Das zurückbleibende Produkt wird mit Pottasche ausgekocht, um saure Anteile zu entfernen. Man erhält auf diese Weise ein dunkles, körniges Produkt, welches sehr schwer löslich ist in Xylol, leichter in heißem Nitrobenzol. Die Substanz läßt sich nur sehr schwer reinigen.

Besser erhält man das Chinacridon nach folgender Methode:

Man übergießt 5 g Dianilidosäure mit 20 ccm Xylol und fügt 7 g Phosphorpentachlorid zu. Unter starker Chlorwasserstoffentwicklung löst sich beim Kochen die Säure in dem Xylol auf, indem sich das Säurechlorid bildet. Nach kurzem Kochen erhält man eine klare Lösung, die bei Verwendung roher Anilidosäure braun gefärbt ist. In diese braune Flüssigkeit trägt man nun 5 g fein gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid in kleinen Portionen ein. Dabei entwickelt sich neuerdings stürmisch Chlorwasserstoff. Man erwärmt nach vollendetem Eintragen noch eine halbe Stunde zum Sieden, versetzt

¹⁾ Ber. 39, 1695 (1906).

²⁾ Ber. 29, 76 (1896) und 52, 461 (1919).

dann mit Wasser, dampft das überschüssige Xylol mit Wasserdampf ab, filtriert und wäscht das erhaltene Produkt mit Wasser aus. Zur Entfernung geringer Mengen beigemischter saurer Produkte kocht man noch mit verdünnter Sodalösung aus und wäscht abermals.

Zur Reinigung krystallisiert man das so erhaltene Produkt aus Nitrobenzol um. Der Stoff ist sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus Nitrobenzol erhält man ihn in Form gelber Nadeln. Man kann das rohe Produkt auch reinigen, indem man es im Extraktionsapparat mit Xylol behandelt. Das Xylol löst die Verunreinigungen, während das Chinacridon in der Extraktionshülse ungelöst zurückbleibt.

0,1241 g gaben 9,9 ccm N bei 24° und 750 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_2N_2$:	Gefunden:
N	9,0
	9,1 %.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Chinacridon mit violetter Farbe auf. Die Lösung fluoresciert rot. Versetzt man die Lösung mit wäßriger Eisenchloridlösung, so verschwindet die violette Farbe ziemlich rasch, tritt jedoch nach einiger Zeit wieder hervor.

Verhalten der Dianilidosäure beim Erhitzen.

1 g der Säure wird in einem Reagensglas zum Schmelzen erhitzt und so lange in Fluß gehalten, bis die stürmische Gasentwicklung aufhört. Nach dem Erkalten löst man in Alkohol auf und filtriert von den Verunreinigungen ab. Beim Verdunsten des Alkohols bleiben Nadeln zurück. Man preßt auf Ton ab und krystallisiert aus Benzol oder noch besser aus Ligroin (Sdp. 60—100°) um.

Man erhält schwach rötlich gefärbte, lange Nadeln vom Schmp. 95°. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Ligroin. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man die gleichen Farbreaktionen, wie sie bei der Säure beschrieben wurden. Die neue Substanz ist unlöslich in Alkalien und ergab nachstehende Analysenwerte:

0,2437 g gaben 0,134 g CO_2 und 0,7352 g H_2O .
0,3285 g gaben 32,8 ccm N bei 22° und 742 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2$:		Gefunden:
C	83,0	82,3 %
H	6,2	6,2 „
N	10,8	11,3 „

Aus dem Verhalten und aus der Analyse ergibt sich, daß die Substanz anzusprechen ist als m-Dianilidobenzol¹⁾, das aus der Säure durch Kohlensäureabspaltung entstanden ist.

4. Einführung des Anilidorestes in die Bromxanthoncarbonsäure.

Erwärmt man Bromxanthoncarbonsäure mit Anilin, so gelingt es ohne Schwierigkeit, das Brom durch den Anilidorest zu ersetzen. Man erhält die 3-Anilidoxanthon-2-carbonsäure. Zu ihrer Darstellung erwärmt man 5 g rohe Bromxanthoncarbonsäure mit 20 ccm Anilin, 5 g fein gepulvertem Ätzkali und etwas Kupfer. Nach 2 stündigem Sieden wird das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgeblasen, die alkalische Lösung von einer geringen Menge unlöslicher Produkte abfiltriert und angesäuert. Die Anilidosäure fällt in Form hellgelber Flocken, die schon nahezu rein sind.

Zur Reinigung krystallisiert man am besten aus Eisessig um.

0,2089 g gaben 7,97 ccm N bei 23° und 744 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_4N$:		Gefunden:
N	4,23	4,3 %

0,1626 g verbrauchen 5,38 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_4N$:		Gefunden (durch Titration):
Mol.-Gew.	331,2	330,6

Die Säure schmilzt bei 310—313°.

Verhalten der Anilidosäure beim Erwärmen.

Erhitzt man die Anilidosäure über ihren Schmelzpunkt, so geht sie unter Kohlensäureabspaltung in das 3-Anilidoxanthon über.

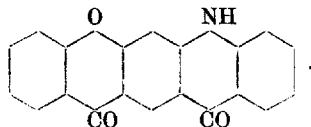
Zur Isolierung des Anilidoxanthons pulvert man die geschmolzene Masse und kocht mit verdünnter Sodalösung aus. Der Rückstand wird zur Reinigung aus Alkohol oder verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise das Anilidoxanthon in Form grüngelber Nadelchen.

¹⁾ Ber. 16, 2795 (1883).

0,2845 g gaben 12,4 ccm N bei 22° und 744 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{13}O_2N$:		Gefunden:
N	4,88	4,9 %.

Durch Ringschluß gelangt man von der 3-Anilidoxanthon-2-carbonsäure zu folgendem Ringsystem:



Der Ringschluß wird wieder am besten über das Säurechlorid ausgeführt. Man suspendiert zu diesem Zwecke die Säure in 5 Teilen Xylol und fügt Phosphorpentachlorid zu. Sodann erwärmt man bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung und erhält eine klare Lösung des Säurechlorids. Hierauf fügt man einen Teil fein gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid zu und erwärmt wieder bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung. Nach Zusatz von verdünnter Salzsäure destilliert man das Xylol mit Wasserdampf ab und krystallisiert den Rückstand aus Nitrobenzol um. Das Kondensationsprodukt löst sich in Nitrobenzol bedeutend leichter als das Chinacridon und krystallisiert daraus in gelben Kryställchen.

0,1040 g gaben 4,15 ccm N bei 22° und 744 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{11}O_3N$:		Gefunden:
N	4,48	4,52 %.

III. 2,5-Dibromterephthalsäure.

Zur Herstellung dieser Säure war es ebenfalls zweckmäßig, das 2,5-Dibrom-p-xylol zunächst mit Salpetersäure zu 2,5-Dibrom-p-toluylsäure zu oxydieren.

50 g Dibrom-p-xylol wurden mit 500 ccm Salpetersäure (1 zu 3) 8 Stunden rückfließend zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man ab, verdünnt die salpetersaure Lösung mit Wasser, löst die filtrierte Masse in Äther und schüttelt die ätherische Lösung wiederholt mit Sodalösung aus.

Nach dem Ansäuern der Sodalösung mit Salzsäure und Abfiltrieren erhält man 25 g rohe Toluylsäure, die zur Reinigung

zweimal aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Sie hat sodann den Schmp. 195° und stimmt in ihren Eigenschaften mit der von Schulz¹⁾ hergestellten Säure überein. Aus ihr wurde die 2,5-Dibromterephthalsäure nach Schulz¹⁾ dargestellt.

20 g 2,5-Dibrom-p-toluylsäure werden in einer Lösung von 5 g Pottasche in Wasser gelöst und einer Lösung von 22 g Permanganat in 2 Liter Wasser zugefügt. Zur Oxydation erwärmt man 12 Stunden auf dem Wasserbade. Die in bekannter Weise isolierte Säure stimmt in Eigenschaften und Schmelzpunkt mit der zuerst von Claus und Wimmel²⁾ dargestellten 2,5-Dibromterephthalsäure überein.

Einführung von Phenoxyresten.

Zur Einführung derselben werden 10 g Dibromterephthalsäure zu einer Lösung von 17 g Pottasche in 60 g Phenol nebst etwas Kupferpulver zugesetzt und eine Stunde rückfließend zum Sieden erhitzt. Die erhaltene Schmelze wird in gewöhnlicher Weise aufgearbeitet; man erhält 10 g rohe Diphenoxyterephthalsäure.

Zur Reinigung krystallisiert man sie aus Alkohol und Eisessig um. Die Säure ist in den genannten Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich und krystallisiert beim Erkalten in weißen Krystallen, die bei 314° schmelzen.

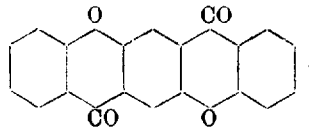
0,0950 g verbrauchen 5,36 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_6$:	Gefunden (durch Titration)
Mol.-Gew. 350,2	354,2.

0,1057 g gaben 0,2643 g CO_2 und 0,0357 g H_2O .

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_6$:	Gefunden:
C 68,56	68,22 %
H 4,08	3,78 „

Durch Ringschluß erhält man aus dieser Säure folgendes Dixanthon:



Behandelt man die 2,5-Diphenoxyterephthalsäure mit konzentrierter Schwefelsäure, so wird die Hauptmenge der Säure

¹⁾ Ber. 18, 1762 (1885).

²⁾ Ber. 13, 904 (1880).

in wasserlösliche Produkte übergeführt. Man wählt daher zweckmäßiger den Weg über das Säurechlorid.

2 g reine Säure werden mit 10 ccm Thionylchlorid zum Sieden erhitzt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen ist die Säure völlig gelöst. Während bei der Diphenoxisophtalsäure der Ringschluß schon durch Kochen mit Thionylchlorid bewirkt wird, bildet sich in diesem Falle nur das Säurechlorid. Um den Ringschluß zu erzielen, werden 2 g fein gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid zugesetzt. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung verdünnt man mit Wasser und filtriert nach dem Aufkochen das gebildete Produkt ab.

Zur Reinigung kristallisiert man aus Nitrobenzol um.

Ein etwas reineres Produkt erhält man, wenn man das Säurechlorid mit Phosphorpentachlorid herstellt.

2 g Säure werden in 10 ccm Xylol verteilt, 2 g Phosphorpentachlorid zugesetzt und zum Sieden erhitzt. Unter Chlorwasserstoffentwicklung löst sich die Säure rasch auf. Mit Aluminiumchlorid wird der Ringschluß in der gewöhnlichen Weise bewirkt. Man kocht bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung, treibt das Xylol mit Wasserdampf ab und kristallisiert aus Nitrobenzol um.

Das Rohprodukt ist bereits nach einmaligem Umkrystallisieren rein gelb, während die nach den anderen Methoden dargestellten Produkte anfangs grünlich waren und wiederholt umkrystallisiert werden mußten.

0,1264 g gaben 0,3519 g CO_2 und 0,0381 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_4$:		Gefunden:
C	76,41	75,95 %
H	3,21	3,37 „

Das Dixanthon löst sich schwer in niedrig siedenden Lösungsmitteln, wie Alkohol und Eisessig, etwas leichter in Xylol, sehr leicht in heißem Nitrobenzol und kristallisiert in kleinen, gelben Kryställchen.

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit prachtvoll roter Farbe, mit schwach blauem Stich. Die Lösung zeigt viel schwächere Fluorescenz, als das isomere Dixanthon.