

Beim Erwärmen des Dinitrophenylrhodauids mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure soll nach Austen und Smith<sup>1)</sup> ein Tetranitrodiphenylsulfid vom Schmp 245° gebildet werden.

Es ist mir bei mehrmaliger Wiederholung dieses Versuches, wobei die Dauer des Erbitzens variiert wurde, nicht geglückt, eine Verbindung von den Eigenschaften eines aromatischen Sulfids als Reactionproduct zu fassen; vielmehr erhielt ich stets Producte, die schon beim schwachen Erwärmen mit verdünnter Natronlauge mit gelbrother Farbe in Lösung gingen. Auch diese Angabe der HHrn. Austen und Smith wird sich daher kaum halten lassen.

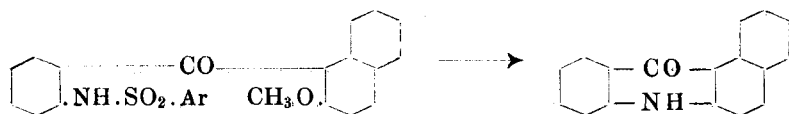
Freiburg i/B., im November.

687. Fritz Ullmann und Walter Denzler: Ueber *o*-Aminobenzophenonderivate.

[Mittheilung aus dem Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochsch. zu Berlin.]

(Eingegangen am 1. December 1906.)

Vor einiger Zeit fanden F. Ullmann und H. Bleier<sup>2)</sup>, dass man *o*-Aminobenzophenon leicht aus Anthranilsäure darstellen kann, wenn man die Säure mittels Arylsulfochloriden in die Arylsulfonanthranilsäure überführt, diese in das Chlorid verwandelt und letzteres mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid condensirt. Durch kurzes Erwärmen des gebildeten Arylsulfon-*o*-aminobenzophenons mit Schwefelsäure wird das Keton verseift. Nach dieser Methode lässt sich sowohl *o*-Aminobenzophenon, als auch dessen Derivate leicht herstellen. Wir haben dieses Verfahren zur Darstellung von hydroxylierten *o*-Aminobenzophenonen benutzt, indem wir das Arylsulfonanthranilsäurechlorid mit den Methyläthern der drei Dioxybenzole, des Pyrogallols und der beiden Naphtole condensirten. Beim Verseifen entstanden die entsprechenden *o*-Aminoderivate; nur das mittels  $\beta$ -Naphtholmethyläther erhaltliche Arylsulfon-2-aminophenyl-2'-methoxy-1'-naphtylketon lieferte hierbei Naphtacridon:

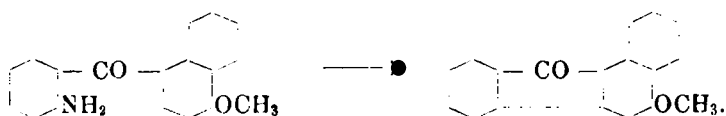


Alle diese *o*-Aminoketone lassen sich diazotiren. Beim Erwärmen der wässrigen Diazoniumlösung gehen diejenigen Verbindungen, welche

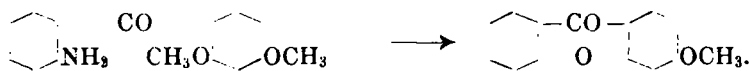
<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Diese Berichte. 35, 4273 [1902].

aus den Methyläthern des Brenzcatechins und  $\alpha$ -Naphthols hergestellt waren, in die entsprechenden Fluorenone<sup>1)</sup> über:



Die aus Hydrochinon, Resorcin- und Pyrogallol-Methyläther erhältlichen Aminoverbindungen liefern dagegen bei dieser Behandlung Xanthonderivate<sup>2)</sup>:



Durch die Bildung von Fluorenon- und Xanthon-Derivaten ist gleichzeitig die Constitution der *o*-Amidobenzophenonderivate bewiesen.

### Experimenteller Theil.

*p*-Toluolsulfon-2-amino-2.5'-dimethoxy-benzophenon,  
 $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$   
 (2) (2.5')

5 g *p*-Toluolsulfonanthranilsäure<sup>3)</sup> wurden mit 50 ccm Schwefelkohlenstoff übergossen und nach Hinzugabe von 4 g Phosphorpentachlorid, bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung unter Rückfluss erwärmt. Zu der Lösung des Chlorides wurden 5 g Hydrochinon-dimethyläther und in der Kälte 10 g Aluminiumchlorid in 2 Portionen hinzugefügt. Nachdem die Condensation durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt war, zersetzte man die erkaltete Reactionsmasse mit Eis und etwas Salzsäure und trieb die flüchtigen Bestandtheile mit Dampf ab. Der Rückstand (7 g) schmolz zwischen 130° und 140° und wurde durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt (4.6 g).

Das Keton krystallisirt in farblosen Blättchen, die bei 156° schmelzen, leicht in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und wenig in Aether und Ligroin löslich sind.

0.1763 g Sbst.: 0.4122 g CO<sub>2</sub>, 0.0783 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>NS. Ber. C 64.2, H 5.1.

Gef. » 63.8, » 5.0.

Erwärmt man 1.5 g Keton mit 6 ccm eines Gemisches gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure und Eisessig auf dem Wasserbade,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2432, 3363 [1894]; 35, 4278 [1902]; 29, 826 [1896]; 31, 1694 [1898].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2111 [1894]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 4274 [1902].

bis eine Probe sich in Wasser klar löst, so scheidet sich aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit das 2-Amino-2'.5'-dimethoxybenzophenon beim Neutralisieren mit gelben Flocken ab (0.8 g = 85 pCt. der Theorie). Aus Aether-Ligroin erhält man es in schönen, bernsteingelben Krystallen, die bei 98° schmelzen, gut von Aether, Alkohol und Benzol, wenig von Ligroin gelöst werden.

0.2072 g Sbst.: 9.9 ccm N (20°, 726 mm).

$C_{15}H_{15}O_3N$ . Ber. N 5.45. Gef. N 5.44.

Wurde die Lösung von 1.5 g Aminodimethoxybenzophenon in 35 ccm 10-proc. Schwefelsäure mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert und die klare Diazoniumlösung auf 100 erhitzt, so schied sich unter kräftiger Stickstoffentwicklung eine hellgelbe, krystallinische Masse aus, die nach dem Filtrieren und Behandeln mit verdünnter Natronlauge 1.1 g wog (78 pCt. der Theorie). Durch Krystallisation aus Alkohol wurden farblose Nadeln erhalten, die den Schmelzpunkt von 131° zeigten. Ihre Eigenschaften und ihr Verhalten stimmten völlig überein mit dem 2-Methoxy-xanthon, das Dreher und v. Kostaneki<sup>1)</sup>, sowie F. Ullmann und M. Zlokasoff<sup>2)</sup> nach anderen Methoden erhielten.

0.1004 g Sbst.: 0.2757 g CO<sub>2</sub>, 0.0428 g H<sub>2</sub>O.

$C_{14}H_{10}O_3$ . Ber. C 74.32, H 4.42.

Gef. » 74.89, » 4.78.

Durch kurzes Erwärmen mit der doppelten Menge Aluminiumchlorid konnte das Methoxyxanthon leicht entmethylirt werden. Das so gewonnene 2-Oxy-xanthon zeigte nach dem Krystallisieren aus Benzol den corr. Schmelzpunkt von 237°, und bei der gleichen Temperatur schmolz auch das nach den Angaben von Dreher und v. Kostaneki dargestellte Product.

0.1096 g Sbst.: 0.2950 g CO<sub>2</sub>, 0.0406 g H<sub>2</sub>O.

$C_{13}H_8O_3$ . Ber. C 73.58, H 3.76.

Gef. » 73.41, » 4.10.

#### *p*-Toluolsulfon-2-amino-2'.4'-dimethoxybenzophenon.

Dieses Keton wurde, unter Verwendung von Resorcindimethyläther, genau wie das Hydrochinonderivat dargestellt. Das Rohproduct wurde in wenig Alkohol gelöst und durch Hinzugabe von verdünnter Natronlauge in das schwer lösliche, in schwach gefärbten Blättchen krystallisierende Natriumsalz des Toluolsulfonaminodimethoxybenzophenons übergeführt und dieses durch Essigsäure zersetzt (Ausbeute 60 pCt. der Theorie).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 77 [1893].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 2119 [1905].

Das Keton löst sich gut in Alkohol, Benzol und Chloroform, wenig in Aether und krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn in schwach gelben, kleinen, glänzenden Nadeln, die bei 139° schmelzen.

0.1707 g Sbst.: 5.8 ccm N (20°, 731 mm).

$C_{22}H_{21}O_5NS$ . Ber. N 3.55. Gef. N 3.74.

Das 2-Amino-2,4'-dimethoxy-benzophenon wurde aus dem Toluolsulfonderivat durch Verseifen mit Schwefel-äure-Eisessig gewonnen. Es bildet schöne, gelbe, sternförmig gruppierte Nadeln, welche bei 128° schmelzen, leicht mit gelber Farbe von Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, sehr schwer von Ligroïn, aufgenommen werden.

0.1295 g Sbst.: 6.1 ccm N (17°, 738 mm).

$C_{15}H_{15}O_3N$ . Ber. N 5.45. Gef. N 5.56.

Diazotirt man das vorstehende Amin in schwefelsaurer Lösung und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden, so scheidet sich ein braunes Oel ab, das beim Abkühlen erstarrt. Nachdem man durch Behandeln mit Lauge geringe Mengen von Oxyverbindungen entfernt hat, hinterbleibt der Methyläther des 3-Oxy-xanthon als schwach gelb gefärbtes Krystallpulver (Ausbeute 75 pCt. der Theorie). Der Schmelzpunkt wurde erst zu 121° gefunden und nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gelang es, geringe Mengen einer gelben, färbenden Beimengung zu entfernen. Das so gereinigte Product schmilzt bei 128°, ist leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, sehr schwierig in Ligroïn. Die Eigenschaften stimmen völlig überein mit der von Dreher und Kostanecki<sup>1)</sup> auf andere Weise dargestellten Substanz.

0.1434 g Sbst.: 0.3939 g  $CO_2$ , 0.0615 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{10}O_3$ . Ber. C 74.33, H 4.42.

Gef. » 74.91, » 4.80.

Durch Erhitzen des 3-Methoxyxanthon mit der doppelten Menge Aluminiumchlorid auf 180° wird der Aether verseift und 3-Oxy-xanthon gebildet (90 pCt. der Theorie). Das Rohproduct schmilzt bei 232°, und durch Krystallisation aus Xylol steigt der Schmelzpunkt auf 242°. Den gleichen Schmelzpunkt geben v. Kostanecki und Nessler<sup>2)</sup> an.

0.1406 g Sbst.: 0.3802 g  $CO_2$ , 0.0560 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_8O_3$ . Ber. C 73.58, H 3.76.

Gef. » 73.75, » 3.55.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 77 [1893].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 3981 [1891].

Das 3-Oxy-xanthon bildet feine, schwach gelbe Nadeln, die in der Kälte leicht in Alkohol, gut in Eisessig, schwer in Aether löslich sind und vom Benzol selbst in der Siedehitze nur wenig gelöst werden. Verdünnte Natronlauge löst mit schwach gelber Farbe und geringer blaugrüner Fluorescenz, und die gleiche Fluorescenz besitzt die Lösung in concentrirter Schwefelsäure.

Das aus Veratrol in einer Ausbeute von 70 pCt. dargestellte *p*-Toluolsulfon-2-amino-3'.4'-dimethoxy-benzophenon schmilzt bei 125° und besitzt ähnliche Eigenschaften, wie seine beiden Isomeren.

0.3113 g Sbst.: 9.6 ccm N (15°, 724 mm).

$C_{22}H_{21}O_5NS$ . Ber. N 3.55. Gef. N 3.44.

Durch Erwärmen mit der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade wird Toluolsulfonsäure abgespalten. Durch Neutralisiren der mit Wasser stark verdünnten Reactionsflüssigkeit, mittels Ammoniak, scheidet sich das 2-Amino-3'.4'-dimethoxy-benzophenon als gelbes Oel aus, das leicht erstarrt (Ausbeute 88 pCt.). Durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroïn erhält man hübsche, gelbe, bei 74° schmelzende Nadeln. Sie sind leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform mit gelber Farbe löslich und werden wenig von Ligroïn aufgenommen.

0.1502 g Sbst.: 7.6 ccm N (15°, 730 mm).

$C_{15}H_{15}O_3N$ . Ber. N 5.45. Gef. N 5.68.

Verkocht man die aus vorstehender Base erhältliche Diazoniumlösung, so erhält man ungefähr 62 pCt. Dimethoxy-fluorenon<sup>1)</sup> neben 25 pCt. des 2-Oxy 3 4-dimethoxy-benzophenons. Das Fluorenonderivat, aus Benzol-Ligroïn krystallisirt, bildet gelbe Blättchen, welche bei 164° schmelzen. Benzol, Eisessig und Chloroform lösen die Substanz leicht mit orangegelber Farbe, Ligroïn dagegen sehr schwer auf. Die Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure ist blaugrün.

0.1286 g Sbst.: 0.3522 g CO<sub>2</sub>, 0.0567 g H<sub>2</sub>O.

$C_{15}H_{12}O_3$ . Ber. C 75.0, H 5.0.

Gef. » 74.7, '9.

Die Condensation des Pyrogalloltrimethyläthers mit Toluolsulfonanthranilsäurechlorid liefert ein braunes, harziges Condensationsproduct. Durch Erwärmen mit wenig Alkohol wird es krystallinisch, und durch zweimaliges Umlösen der so gereinigten Substanz aus Alkohol erhält man das *p*-Toluolsulfon-2-amino-2'.3'.4'-trime-

<sup>1)</sup> Die Stellung der Methoxylgruppe steht nicht fest, da ja nach dem Eingriff der Biphenylbildung ein 2.3- oder 3.4-Dimethoxyfluorenon entstehen kann.

thoxy-benzophenon in farblosen, glänzenden Krystalschuppen, die bei 190° schmelzen. Alkohol, Benzol und Chloroform lösen in der Wärme reichliche Mengen auf, wenig dagegen Aether und Ligroin.

0.2541 g Sbst.: 8.4 ccm N (17°, 722 mm).

$C_{23}H_{23}O_6NS$ . Ber. N 3.3. Gef. N 3.6.

Erwärmt man 2 g der Toluolsulfonverbindung mit 10 g concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so erhält man alsbald eine braunrothe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser klar bleibt. Fügt man nach Hinzugabe von Eis die berechnete Menge Natriumnitrit hinzu und erwärmt die braune Flüssigkeit langsam zum Sieden, so scheidet sich unter kräftiger Stickstoffentwicklung eine braune Masse ab, die durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge 0.4 g schwach braun gefärbtes 3.4-Dimethoxy-xanthon giebt. Aus Benzol-Ligroin krystallisirt, bildet der Aether gelbliche Nadeln, die bei 155° schmelzen. Sie lösen sich gut, mit Ausnahme von Ligroin, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Lösungsfarbe in englischer Schwefelsäure ist gelb und fluorescirt schwach grün.

0.1194 g Sbst.: 0.3089 g  $CO_2$ , 0.0494 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{12}O_4$ . Ber. C 70.31, H 4.68.

Gef. » 70.56, » 4.60.

Das *p*-Toluolsulfon-2-aminophenyl- $\alpha$ -methoxynaphtylketon bildet sich in guter Ausbeute, wenn man zur Condensation des Chlorides der *p* Toluolsulfonanthranilsäure zwei Moleküle  $\alpha$ -Näphtolmethyläther verwendet. Das Rohproduct wird aus Alkohol krystallisirt und liefert 72.5 pCt. der Theorie an reinem, bei 192° schmelzendem Keton.

0.2342 g Sbst.: 8 ccm N (18°, 721 mm).

$C_{25}H_{21}O_4NS$ . Ber. N 3.4. Gef. N 3.7.

Es bildet farblose Blättchen, die gut in der Siedehitze von Alkohol, Chloroform und Eisessig, wenig von Ligroin und Aether gelöst werden.

Die Verseifung des Toluolsulfonderivates bereitete uns zuerst grosse Schwierigkeiten, da beim Behandeln mit Eisessig-Schwefelsäure das Product sulfirt wurde. Auch Erhitzen unter Druck mit Eisessig und Salzsäure lieferte keine günstigen Resultate. — 80 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute erhält man unter genauer Befolgung folgender Methode:

Gleiche Theile Toluolsulfon-aminophenyl-methoxynaphtylketon und concentrirte Schwefelsäure werden kurze Zeit auf 60° erwärmt und zur Lösung vorsichtig so lange Wasser tropfenweise hinzugefügt, bis sich der entstandene Niederschlag wieder gelöst hat. Man erwärmt hierauf kurze Zeit auf dem Wasserbade und fügt dann dasselbe Volumen Wasser hinzu, wobei sich das

Sulfat als gelbe, harzige Masse abscheidet. Man giesst die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht mit Wasser etwas aus, löst in Alkohol und fällt die Base durch Zusatz von Natriumacetatlösung aus. Das gelbe, krystallinische Rohproduct schmilzt bei 135°, und durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol oder Benzol-Ligroin erhält man gelbe, glänzende Krystalle, die bei 147° schmelzen und gut von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, aufgenommen werden.

0.1590 g Sbst.: 0.4535 g CO<sub>2</sub>, 0.0798 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 77.98, H 5.41.

Gef. » 77.79, » 5.58.

Für die Ueberführung in das  $\alpha$ -Methoxy-naphtofluorenolöst man das Amin (2 g) am besten in der vierfachen Menge Essigsäure auf, fügt etwas Salzsäure und bei 0° die berechnete Menge Natriumnitrit in concentrirter, wässriger Lösung hinzu. Nach beendigter Diazotirung wird die rothbraune Lösung stark mit Wasser verdünnt und die filtrirte Flüssigkeit aufgeköcht. Hierbei schieden sich 1.9 g einer gelben Substanz ab. Durch Behandeln mit Alkohol und verdünnter Natronlauge blieben 1.1 g Methoxynaphtofluorenol ungelöst, während aus der alkalischen Flüssigkeit das 2-Oxyphenyl- $\alpha$ -methoxynaphtylketon durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden wurde.

Durch Krystallisation aus Alkohol, worin es auch in der Hitze schwer mit orangegelber Farbe löslich ist, kann man das Methoxynaphtofluorenol leicht reinigen. Es bildet orangerothe Nadeln, die bei 183° schmelzen. Benzol und Eisessig nehmen in der Wärme reichliche Mengen mit gelber Farbe auf. Ligroin löst nur wenig. Die Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure ist ein gelbstichiges Grün.

0.1482 g Sbst.: 0.4502 g CO<sub>2</sub>, 0.0639 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.07, H 4.62.

Gef. » 82.85, » 4.79.

Das 2-Oxyphenyl- $\alpha$ -methoxynaphtylketon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schwach gelben Blättchen, die bei 124° schmelzen und von den meisten organischen Lösungsmitteln gut aufgenommen werden.

0.1768 g Sbst.: 0.5034 g CO<sub>2</sub>, 0.0830 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 77.70, H 5.05.

Gef. » 77.65, » 5.20.

Das *p*-Toluolsulfon-2-aminophenyl- $\beta$ -methoxynaphtylketon bildet sich unter Verwendung von  $\beta$ -Naphtolmethyälther genau auf die gleiche Weise wie das Derivat der  $\alpha$ -Reihe. Jedoch geht die Umsetzung noch besser, und das Rohproduct ist schon sehr rein. Durch Krystallisation aus Alkohol bilden sich schöne, grosse, glän-

zende Krystalle, die bei  $181^{\circ}$  schmelzen. Eisessig, Benzol und Chloroform löst sie gut, Alkohol schwer, Aether und Ligroin fast nicht auf.

0.2198 g Sbst.: 6.7 ccm N ( $20^{\circ}$ , 727 mm).

$C_{25}H_{21}O_4NS$ . Ber. N 3.40. Gef. N 3.33.

Erwärmt man das Keton mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so wird das Product verseift, jedoch findet gleichzeitig Sulfirung statt. Beim Verdünnen der Säure mit Wasser bleibt die Lösung klar, und erst nach einiger Zeit scheiden sich kleine, gelbe Kryställchen ab. Durch Krystallisation aus siedendem Wasser wird das Product gereinigt.

0.1475 g Sbst.: 0.3279 g  $CO_2$ , 0.0594 g  $H_2O$ . — 0.1977 g Sbst.: 0.1229 g  $BaSO_4$ . — 0.1683 g Sbst.: 5.6 ccm N ( $16^{\circ}$ , 724 mm).

$C_{18}H_{15}O_5NS$ . Ber. C 60.50, H 4.20, N 3.92, S 8.96.

Gef. » 60.63, » 4.47, » 3.75, » 8.54.

Die Analysen stimmen gut auf eine Aminophenyl- $\beta$ -methoxynaphtylketonsulfonsäure. Diese Sulfonsäure ist schwer in Alkohol, leicht in Wasser in der Siedehitze löslich, während Aether und Benzol die Säure nicht aufnehmen. Diazotirt man die Substanz und erwärmt die Diazoniumlösung zum Sieden, so erhält man ein Product, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und schön grüner Fluorescenz löst — Eigenschaften, die auf ein Xanthoderivat schliessen lassen.

Erhitzt man das *p*-Toluolsulfon-aminophenyl-methoxynaphtylketon unter Druck mit Salzsäure auf  $150-180^{\circ}$ , so erhält man 1.2-Naphtacridon (Ausbeute 90 pCt. der Theorie). Das Rohproduct kann aus Anilin oder noch besser aus Pyridin umkrystallisirt werden, woraus es in braungelben Nadeln erhalten wird, die bei  $383^{\circ}$  schmelzen.

0.1127 g Sbst.: 6.2 ccm N ( $16^{\circ}$ , 729 mm).

$C_{17}H_{11}ON$ . Ber. N 5.72. Gef. N 6.15.

Das Naphtacridon ist sehr schwer in Benzol, Chloroform und Alkohol löslich; die alkoholische Lösung fluorescirt blau; concentrirte Schwefelsäure wird gelb gefärbt und nimmt eine schöne blaugrüne Fluorescenz an.