

licher Organe vom Säugetier quantitativ ermittelt haben, glauben deshalb nicht an eine Beziehung zwischen Oxydation und Katalase-Wirkung, weil die Katalasen in den Muskeln, dem Hauptsitz der Verbrennungsvorgänge, in verhältnismäßig geringer Menge vorhanden sind¹⁾. Wenn man sich aber des Katalase-Reichtums des Blutes erinnert und berücksichtigt, daß der Organismus imstande ist, von der Leber, dem an Katalase reichsten Organ, aus den Enzymbedarf der einzelnen Organe auf dem Blutweg regulatorisch zu decken, wird man in jenem scheinbaren Mißverhältnis zwischen Enzymmenge und respiratorischer Leistung keinen ernsthaften Einwand gegen die hier vertretene Hypothese erblicken. Der von mancher Seite geäußerten Anschauung, daß die Hydroperoxyd-Katalase beim Assimilationsprozeß eine Rolle spiele, geben die Untersuchungen von Willstätter und Stoll²⁾ keinen Rückhalt.

Zum Schluß erwähne ich dankend, daß mich bei der Ausführung der Versuche Dr. W. Schulenburg mit bewährtem Geschick und großer Hingabe unterstützt hat.

Freiburg i. B., 8. August 1921.

269. Roland Scholl: Über eine neue Klasse von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff (1. Mitteilung).

[Aus dem Organisch-chemischen Institute der Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 12. August 1921.)

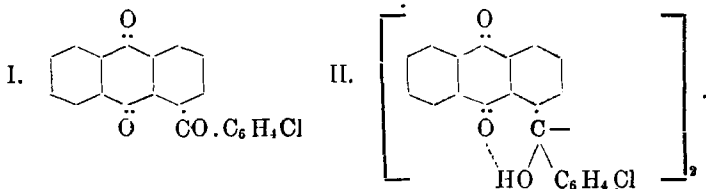
Bei der Einwirkung von Aluminium oder Kupfer in konz. Schwefelsäure, oder von Zinkstaub und Ammoniak auf α -benzoylierte Anthrachinone entstehen, wie A. Schaarschmidt³⁾ vor mehreren Jahren mitgeteilt hat, merkwürdige Verbindungen von tief violettblauer Eigenfarbe und wundervoller Fluorescenz ihrer Lösungen in gewissen organischen Solvenzien, Verbindungen, die, in Alkalien unlöslich, mit konz. Schwefelsäure tiefgrüne Sulfate bilden und durch die Entfärbung ihrer Lösungen bei längerem Verweilen an Luft und Licht, namentlich bei Gegenwart von Wasser, und durch ihre Verküppbarkeit mit alkalischem Hydrosulfit gekennzeichnet sind.

¹⁾ Siehe das ausführliche Referat über Katalasen in Erg. der Physiol. X, 589 [1910].

²⁾ Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, Berlin 1918, S. 395 u. f.

³⁾ B. 48, 834, 973 [1915]; 49, 386 [1916].

Schaarschmidt hat das durch die Schwerlöslichkeit des Sulfats in konz. Schwefelsäure verhältnismäßig leicht isolierbare Produkt aus *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon (I.) näher untersucht und aus seinen Analysen die empirische Formel $C_{21}H_{12}O_3Cl$ abgeleitet, wonach auf 1 Mol *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon, $C_{21}H_{11}O_3Cl$, $\frac{1}{2}$ Mol Wasserstoff aufgenommen wäre. Unter Verzicht auf Molekulargewichts-Bestimmungen hat er für die neue Verbindung die verdoppelte Formel $C_{42}H_{24}O_6Cl_2$, eines durch Reduktion der Benzoyl-Carbonyle entstandenen Pinakons angenommen, um ihrer Unlöslichkeit in Alkalien und der vermeintlichen aus ihrer Verküppbarkeit mit alkalischem Hydrosulfit gefolgerten Unversehrtheit der Anthrachinon-Carbonyle Rechnung zu tragen. Die tiefviolettblaue Farbe hat er damit zu erklären versucht, daß die Hydroxyl-Wasserstoffe dieses »Anthrachinon-pinakons« koordinativ an die benachbarten Anthrachinon-carbonyl-Sauerstoffe gebunden seien (II.).



Ich hatte schon 1912, also mehrere Jahre vor Schaarschmidts Veröffentlichungen, mit verschiedenen Mitarbeitern 1- und 2-Anthraquinonyl-phenyl- und -naphthyl-Ketone dargestellt¹⁾, u. a. auch das von Schaarschmidt²⁾ beschriebene α -Benzoyl-anthraquinon, und bei Darstellung der α -Verbindungen das Auftreten eigentümlicher, vielleicht durch die Wasserstoff übertragende Wirkung des wasserfreien Aluminiumchlorids³⁾ entstandener, aber mit den Schaarschmidtschen Reduktionsprodukten nicht identischer, farbiger Nebenprodukte beobachtet, deren weitere Untersuchung ins Auge gefaßt wurde. Die bei Anthraquinon-Derivaten vielfach benutzte Reduktionsmethode mit konzentrierter Schwefelsäure und Metallpulvern ist auf die von mir und Mansfeld³⁾ 1906 gemachte Entdeckung des *meso*-Benzbianthrone beim Behandeln von 1.1'-Bianthraquinonyl in konz. Schwefelsäure mit Metallpulvern zurückzuführen. Bei diesen Reduktionen entstehen vielfach tiefgrüne Lösungen, äußerlich nicht unähn-

¹⁾ Scholl und Seer, A. 394, 111 [1912]; Otto Karl von Seybels Dissertation, Graz 1913.

²⁾ B. 48, 837 [1915].

³⁾ B. 43, 1735 [1910]; Dissertation von Johannes Mansfeld, Zürich 1906.

lich — wenn auch innerlich nicht vergleichbar — den Lösungen der Schaarschmidtschen Reduktionsprodukte in konz. Schwefelsäure.

So lag für mich in mehrfacher Hinsicht Veranlassung vor zur Beschäftigung mit den Schaarschmidtschen Reduktionsprodukten. Dabei hat sich alsbald die Überzeugung aufgedrängt, daß diese Verbindungen keine Pinakone sind, wie Schaarschmidt annimmt, sondern Vertreter einer neuen eigenartigen Klasse von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff.

Für die Versuche dieser ersten Mitteilung, die ich mit Hrn. Dipl.-Ing. Hähle ausgeführt habe, wurde auch unserseits das von Schaarschmidt am genauesten untersuchte, weil am leichtesten zugängliche Reduktionsprodukt aus *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon verwendet. Schaarschmidt hat es in dem Reinheitsgrade benutzt, in dem es durch Zersetzung seines Sulfats mit Wasser entsteht. Nach seinen Angaben sintert es bei 218° und schmilzt bei 220—222°. In diesem Zustande ist es aber nicht ganz rein. Wir haben festgestellt, daß es sich durch Umkrystallisieren aus siedendem Essigsäure-anhydrid, durch das es ebenso wenig acetyliert wird wie z. B. Triphenyl-carbinol, oder aus siedendem Pyridin leicht reinigen und in schönen, wimperartig gebogenen Nadeln erhalten läßt mit dem Schmp. 253°.

In dieser reinen Form ist der Körper viel beständiger als das Schaarschmidtsche Produkt, dessen Schmelzpunkt bei mehrwöchentlichem Verweilen an der Luft unter allmählichem Aufhellen der Farbe auf 205° und tiefer heruntergeht. Die Lösungen in organischen Mitteln, sowohl die roten prachtvoll fluorescierenden, als auch die violettblauen, werden aber auch bei dem reinen Produkte an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger rasch, die verdünnten schon nach wenigen Stunden entfärbt. Die siedenden Lösungen sind unter dem Schutze der Dampfschicht beständiger. Freie Chromsäure wirkt rasch oxydierend unter Rückbildung von *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon (Schmp. 237°).

Durch sorgfältige Analysen wurde die Zusammensetzung nachgeprüft. Als Mittel wurden gefunden für Kohlenstoff 72.53, Wasserstoff 3.55, Chlor 10.29 %, und damit die Schaarschmidtschen Werte bestätigt. Eine sichere Entscheidung zwischen den empirischen Formeln $C_{21}H_{12}O_2Cl$ (ber. C 72.52, H 3.48, Cl 10.20) und $C_{21}H_{13}O_2Cl$ (ber. C 72.31, H 3.76, Cl 10.17), deren erste von Schaarschmidt angenommen wurde, ist damit wegen der nahe beieinander liegenden theoretischen Werte nicht getroffen.

Von grundlegender Bedeutung war die Bestimmung des Molekulargewichtes. Schaarschmidt hat anscheinend auf die An-

stellung dahin gehender Versuche verzichtet, in der Meinung, daß beim Aufsieden mit höher siedenden Lösungsmitteln Zersetzung eintrete. Die Annahme ist aber nur in beschränktem Maße richtig. Bei Abschluß gegen die Luft können auch höher siedende Lösungen ganz beständig sein. So kann z. B. die Lösung in Nitro-benzol unter trockenem Kohlendioxyd, wie sich titrimetrisch nachweisen läßt, 2 Stdn. im Sieden erhalten werden, ohne ihren Gehalt um mehr als 5 % zu verändern. Dementsprechend ist auch bei längerem Sieden keine Veränderung des Siedepunktes und für das freie Auge keine Veränderung der rotvioletten Lösungsfarbe zu beobachten, und mehrere bei verschiedenen Konzentrationen derselben Lösung ausgeführte Molekulargewichts-Bestimmungen ergaben innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Werte. Aus der erkaltenden Lösung krystallisierte die Verbindung in den sie kennzeichnenden Formen wieder aus.

Für das Molekulargewicht wurden bei Steigerung der Konzentration in derselben nitro-benzolischen Lösung von 0.8 auf 1.5 auf 2.5 % die Werte 363.7, 374.4 und 351.1 erhalten, im Mittel 363.1, was in Übereinstimmung steht mit den für die einfachen Formeln $C_{21}H_{12}O_3Cl$ und $C_{21}H_{13}O_3Cl$ berechneten Werten 347.7 bzw. 348.7. Die Annahme von Schaarschmidt, daß dem Körper die Formel $C_{42}H_{24}O_6Cl_2$ zukomme, ist also nicht richtig.

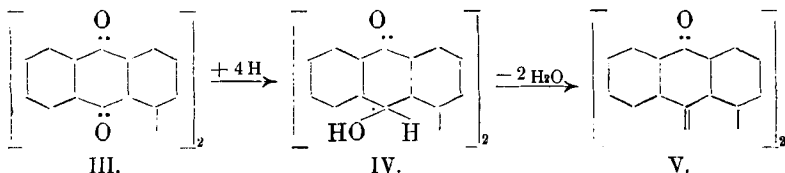
Die Entscheidung zwischen den nunmehr allein noch in Betracht kommenden Formeln $C_{21}H_{12}O_3Cl$ und $C_{21}^{\bullet}H_{13}O_3Cl$, deren erste einer Verbindung mit dreiwertigem Kohlenstoff zukommen würde, konnte auf Grund des Verhaltens des Reduktionsproduktes gegenüber Brom getroffen werden. Während seine Lösungen von Jod auch bei erhöhter Temperatur verhältnismäßig langsam angegriffen werden, im Gegensatz zu dem mit Begierde Jod addierenden Triphenylmethyl¹⁾, werden sie durch Chlor und Brom selbst bei sehr großen Verdünnungen schon bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich entfärbt. Die Reaktion ist außerordentlich empfindlich und kann z. B. mit Brom bei Verwendung von Nitro-benzol als Lösungsmittel, das die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur verhältnismäßig leicht mit tiefvioletter Farbe aufnimmt und von Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen wird, infolge des auch bei großer Verdünnung noch deutlich sichtbaren und sofort eintretenden Farbumschlags von Rotviolett in Nitro-benzol-Gelb zur titrimetrischen Bestimmung verwendet werden. Auf 0.02604 g Substanz wurden dabei 0.0180 g Brom verbraucht. Dieser Befund entscheidet, da es sich nicht um

¹⁾ Gomberg, B. 35, 1826 [1902].

die Bildung eines Perbromids handelt¹⁾, gegen die Formel $C_{21}H_{12}O_3Cl$ mit gerader Valenzzahl und ist beweisend für die Formel $C_{21}H_{12}O_3Cl$ mit ungerader Valenzzahl. Denn er deutet den Verbrauch von 3 (genau 3.003) g-Atomen Brom auf 347.7 g Substanz; das entspricht 1 Mol $C_{21}H_{12}O_3Cl$, also dem Verbrauch einer ungeraden Zahl von Bromatomen auf 1 Mol. Substanz.

Wir haben es also zweifellos mit einer Verbindung mit dreiwertigem Kohlenstoff zu tun.

Die Beantwortung der Frage nach der Konstitution des Reduktionsproduktes läuft fürs erste hinaus auf die Frage, an welcher Stelle im 1-Chlorbenzoyl-anthrachinon sich das reduzierende Wasserstoffatom addiert hat, an eines der Anthrachinon-Carbonyle oder an das Chlorbenzoyl-Carbonyl. Schaarschmidt hat angenommen, daß die Addition am Chlorbenzoyl-Carbonyl erfolgt sei. Diese Annahme kann aber nicht richtig sein. Die Doppelketongruppe des Anthrachinons wird, jedenfalls von den hier verwendeten Reduktionsmitteln, leichter angegriffen als das Carbonyl einfacher aromatischer Ketone. Anthrachinon und viele seiner Derivate werden, wie an zahlreichen Beispielen bekannt²⁾, durch konz. Schwefelsäure und Metallpulver schon bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur leicht reduziert. Die erste und zugleich genau untersuchte dieser Reaktionen ist die schon erwähnte Reduktion des 1.1^o-Bianthrachinonyls (III.) zum *meso*-Benzbianthron (V.)³⁾. Durch Reduktion der Anthrachinon-Carbonyle in Stellung 9 entsteht zweifellos zunächst ein »Benzhydrol des Anthrachinons«, das Bioxanthronyl (IV.), und aus diesem durch Abspaltung zweier Molekeln Wasser *meso*-Benzbianthron.



Im Gegensatz dazu wird Benzophenon nach unserer Beobachtung durch konz. Schwefelsäure und Aluminiumbronze unter im übrigen gleichen Bedingungen anscheinend nicht angegriffen, jedenfalls nicht zu Benzhydrol redu-

¹⁾ Perhaloide können, wie z. B. an den Perhaloiden der Triphenyl-halogenmethane vom Typus $(C_6H_5)_3C.Hlg$, Hlg, Hlg₂ (Gomberg, B. **35**, 1831 [1902]) ersichtlich, eine ungerade Zahl von Valenzen aufweisen.

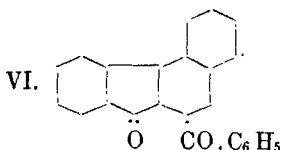
²⁾ z. B. D. R.-P. 190656, 194 197, 201 542, 203 436, 205 422.

³⁾ Scholl und Mansfeld, B. **43**, 1734 [1910].

ziert, dessen Auftreten wegen der tiefroten Farbenreaktion, die es mit konz. Schwefelsäure gibt¹⁾, nicht übersehen werden könnte.

Die Schaarschmidtsche Annahme wird aber auch durch Schaarschmidts eigene Beobachtungen widerlegt. Schaarschmidt hat 1- und 2-Benzoyl-anthrachinone unter gleichen Bedingungen mit konz. Schwefelsäure und Aluminiumbronze reduziert. Im zweiten Falle hat er und zwar beim 2-*p*-Toluy-l-anthrachinon den Reaktionsverlauf festgelegt und gezeigt, daß die Toluyreste auch bei erheblichem Aluminium-Überschuß unberührt bleiben, während die Chinon-Carbonyle der Reduktion anheimfallen, unter Bildung von 2-*p*-Toluy-l-9-oxanthron und 2-*p*-Toluy-l-anthranol²⁾. Auch daraus darf geschlossen werden, daß auch in den 1-Benzoyl-anthrachinonen die Reduktion am Chinon-Carbonyl angreift und nicht am Benzoyl-Carbonyl.

Eine weitere Stütze für diese Annahme liegt in der von Schaarschmidt³⁾ gemachten Beobachtung, daß beim Ersatz des Anthrachinon-Restes durch den Rest des *ang.* Benz-fluorenonis oder Allochrysoketons, nämlich beim 1-Benzoyl-allochrysoketon (VI.), also beim Fehlen



von reaktionsfähigen Chinon-Carbonylen, trotz der im übrigen analogen Struktur, mit konz. Schwefelsäure und Kupfer- oder Aluminiumpulver unter gleichen Bedingungen anscheinend überhaupt keine Reduktion eintritt.

Bei der Bildung des violetten Reduktionsproduktes $C_{21}H_{13}O_3Cl$ aus 1-*p*-Chlorbenzoyl-anthrachinon tritt also der Wasserstoff zweifellos an eines der Chinon-Carbonyle.

Auch die Antwort auf die weitere Frage, ob von den Anthrachinon-Carbonylen das in Stellung 9 oder 10 der Reduktion unterliegt, ist in allgemeinen und besonderen Gründen unschwer zu finden. Bei Anthrachinon-Derivaten mit negativen Substituenten in Stellung 1 scheint das dem Substituenten benachbarte Carbonyl in 9 das reaktionsfähigere zu sein. Bei der vorhin erwähnten Reduktion des dem 1-*p*-Chlorbenzoyl-anthrachinon vergleichbaren 1.1'-Bianthrachinonyls (III.) zu *meso*-Benz-bianthron (V.) verläuft die Reaktion mit nahezu quantitativer Ausbeute in diesem Sinne (a. a. O. S. 1742). In den α -benzoylierten Anthrachinonen muß aber das dem Benzoyl be-

¹⁾ Nef, A. 298, 241, 250. ²⁾ B. 49, 386 [1916].

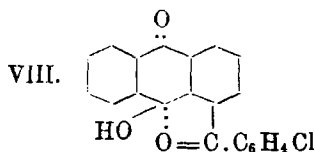
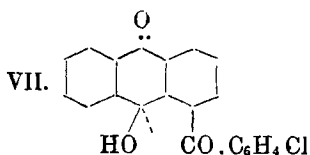
³⁾ B. 48, 1829 [1915].

nachbarte Chinon-Carbonyl in 9 auch aus dem besonderen Grunde der Angriffspunkt der Reduktion sein, weil sich, wie noch auszuführen sein wird, nur mit dieser Annahme die feineren Strukturfragen, die durch gewisse Eigenschaften des Reduktionsproduktes, insbesondere seine Beständigkeit gegen konz. Schwefelsäure und Metallpulver, sein Verhalten gegen alkalisches Hydrosullit und gegen Brom, sowie durch seine stark vertiefte Farbe aufgeworfen werden, beantworten lassen.

Ob das Chinon-Carbonyl das Wasserstoffatom an den Kohlenstoff oder den Sauerstoff addiert, kann gleichfalls nicht zweifelhaft sein. Chinon- bzw. Keton-Carbonyle addieren Wasserstoff- und Metallatome, ebenso wie ganze Molekeln mit Restaffinitäten an Wasserstoff-, Metall- oder Kohlenstoffatomen, wie aus der Bildung der Pinakone und Metallketylen, der Säure-, Metallsalz- und Kohlenwasserstoff-Additionsprodukte hervorgeht, stets (zuerst) an den Sauerstoff.

Aus alledem ergibt sich für das Reduktionsprodukt des 1-*p*-Chlorbenzoyl-anthrachinons die Struktur eines 1-*p*-Chlorbenzoyl-9-oxanthonyls mit dreiwertigem Kohlenstoff, entsprechend der Formel VII.

Natürlich erhebt sich sofort die Frage, warum die Reduktion bei dieser ganz besonders ungesättigt erscheinenden Reduktionsstufe aufgehalten wird und nicht wie bei den 2-Benzoyl-anthrachinonen oder dem 1.1'-Bianthrachinonyl zur Oxanthonstufe weiterschreitet. Die Annahme, daß die Affinität des Kohlenstoffs in 9 durch die 2 seitlichen aromatischen Kerne des Anthrachinons — insbesondere den benzylierten — und durch das ungesättigte Hydroxyl so stark beansprucht werde, daß für die vierte Valenz wie in den Triphenylmethylen und Metallketylen nur ein geringer Affinitätsbetrag übrig bleibe, genügt für sich allein nicht, um den Stillstand der Reduktion nach Aufnahme eines Wasserstoffatoms und die verhältnismäßig große Beständigkeit gegen Luft-Sauerstoff zu erklären, da ähnliche Verhältnisse auch bei den β -Benzoyl-anthrachinonen vorhanden sind und entsprechende Erscheinungen zur Folge haben müßten. Die Ursache muß vielmehr in gewissen nachbarlichen Beziehungen des Kohlenstoffs in Stellung 9 zum α -ständigen Benzoyl gesucht werden. Die hierfür allein in Frage kommende Erklärung ist, daß der in Rede stehenden vierten Kohlenstoffvalenz des Oxanthonyls entsprechende noch verfügbare Affinitätsbetrag durch die Restaffinität des Benzoylcarbonyl-Sauerstoffs zu einem erheblichen Teile abgesättigt wird unter Bildung eines intramolekularen (innerkomplexen) Keton-Additionsproduktes, dessen Struktur durch die Formel VIII. wiedergegeben werden kann, mit — in der Formel nicht gezeichneten — freien Affinitätsresten am hydroxylierten Kohlenstoff und am



Kohlenstoff des Benzoyl-Carbonyls¹⁾. Diese Restaffinitäten müssen, im Vereine mit dem inneren Komplexring, auch als Ursache der stark vertieften Farbe dieser Reduktionsprodukte betrachtet werden.

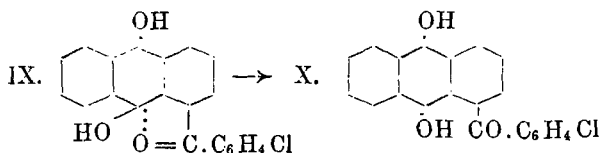
Bezeichnend für diese Klasse von Verbindungen ist also ein »konjugiertes«, in einem inneren Komplexring koordinativ gebundenes dreiwertiges Kohlenstoffatom. Die Verbindungen sind mit den Kohlenwasserstoff-Additionsprodukten der Ketone nach der Pfeifferschen Formulierung, im besonderen den Additionsprodukten hydroxylierter aromatischer Kohlenwasserstoffe, oder mit den Chinhydrone vergleichbar, unterscheiden sich aber von ihnen abgesehen von der inneren Komplexität durch den freilich vielleicht nur scheinbar wesentlichen Umstand, daß bei den neuen Verbindungen bei ungerader Valenzzahl die koordinative Bindung unter Mitbeteiligung einer Hauptvalenz, bei den bekannten Kohlenwasserstoff-Additionsprodukten der Ketone dagegen bei gerader Valenzzahl unter beiderseitiger Beteiligung von Nebenvalenzen zu Stande kommt. Ob dieser Unterschied als wesentlich bezeichnet werden darf, darüber kann man verschiedener Meinung sein, da es eben einen wesentlichen Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenzen wohl nicht gibt. Nähert sich doch in den Additionsprodukten der Carbonyl-Verbindungen, in denen sich eine gerade Zahl von Hauptvalenzen betätigt, der Carbonyl-Kohlenstoff, wie Pfeiffer ausführt, mehr oder weniger einem Zustande, wie er dem Methan-Kohlenstoff des Triphenylmethyls mit ungerader Zahl von Hauptvalenzen zukommt.

Die Koordinationsformel ermöglicht nun, was vorhin schon angedeutet wurde, auch das eigentümliche Verhalten des Oxanthronyls gegen alkalisches Hydrosulfit und gegen Brom zu erklären. Das Oxanthronyl gibt, wie schon Schaarschmidt²⁾ beobachtet hat, mit alkalischem Hydrosulfit kurz erwärmt eine rotbraune Lösung, an deren Oberfläche es sich bei Zutritt der Luft in Gestalt eines blauen Häutchens zurückbildet, während bei längerem Erwärmen die rotbraune Küpe des 1-Chlorbenzoyl-anthrachinons entsteht, die an der

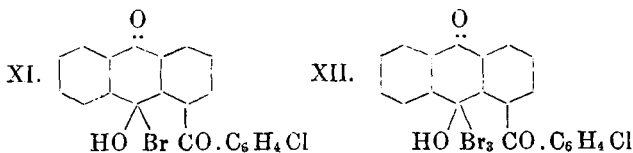
¹⁾ Der Kohlenstoff des Benzoyl-Carbonyls ist wahrscheinlich koordinativ an den Hydroxyl-Wasserstoff gebunden, worauf in einer späteren Mitteilung einzugehen sein wird.

²⁾ B. 48, 975 [1915].

Luft keine blaue Blume mehr bildet. Diese Erscheinungen können mit der Komplexformel leicht damit erklärt werden, daß das Chlorbenzoyl-oxanthronyl mit alkalischem Hydrosulfit unter Aufnahme von 1 Wasserstoffatom in die Anthrahydrochinon-Stufe übergeben kann, ohne daß die koordinative Bindung gelöst, der Komplexring geöffnet zu werden braucht. Das so gebildete innerkomplexe Chlorbenzoyl-anthrahydrochinon (IX.) kann an der Luft wieder in das Oxanthronyl (VIII.) übergehen (blaue Blume). Es ist aber in der alkalischen Lösung unter den Bedingungen seiner Entstehung nicht beständig und dissoziiert in bezug auf den innerkomplexen Ring an der Stelle der koordinativen Bindung, aber mit geringerer Geschwindigkeit, als es mit alkalischem Hydrosulfit aus dem Oxanthronyl entsteht, vollständig unter Bildung des an sich beständigen »offenen« Chlorbenzoyl-anthrahydrochinons (X.). Dieses oxydiert sich an der Luft zu 1-*p*-Chlorbenzoyl-anthrachinon.



Die zweite nur mit der inneren Komplexformel zu vereinbarende Tatsache ist die titrimetrisch festgestellte Aufnahme von 3 Atomen Brom durch 1 Molekül Chlorbenzoyl-oxanthronyl. Diese Tatsache würde, da Bromierung im Kerne nicht stattfindet, mit der »offenen« Formel VII. nur in Einklang zu bringen sein durch die Annahme der von vornherein nicht gerade wahrscheinlichen Bildung eines Perbromides (XII.) aus einem zunächst entstanden zu denkenden Bromhydrin der Formel XI.

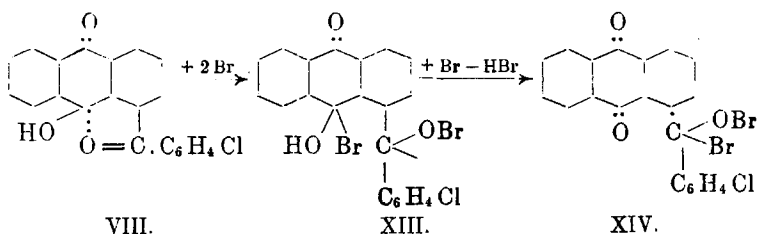


Ein Perbromid müßte sich durch Jodkalium-Stärke nachweisen lassen. Zumal von einem Bromhydrin-perbromid der Formel XII. wäre zu erwarten, daß es mit besonderer Leichtigkeit Bromwasserstoff und Brom abspalten und die Carbonylgruppe wiederherstellen werde¹⁾. Die mit Brom gerade entfärbte nitro-benzolische Lösung

¹⁾ Die Beständigkeit der Strausschen Dicinnameryl-chlor-carbinole (B 40, 2689 [1907]), die übrigens nur von basischer, nicht von salzartiger Natur sind, muß durch deren besondere Struktur bedingt sein.

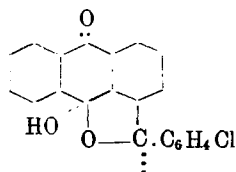
entwickelt in der Tat Bromwasserstoff, was auf das vorübergehende Auftreten der Bromhydringruppe hinweist. Freies Brom konnte aber durch Jodkalium-Stärke-Lösung nicht nachgewiesen werden. Ein Perbromid kann also nicht entstanden, die offene Formel VII also nicht richtig sein¹⁾.

Mit der Komplexformel läßt sich dagegen die Aufnahme von 3 Atomen Brom leicht erklären. Die koordinative Bindung wird durch Aufnahme zweier Bromatome gelöst (Formel XIII.), und die dadurch verfügbar gewordene Hauptvalenz am Kohlenstoff des ursprünglichen Chlorbenzoyl-Carbonyls durch das dritte Bromatom abgesättigt unter Bildung eines den bekannten Alkylhypochloriten vergleichbaren Brom-carbinol-hypobromits (XIV.).



Die Benzoyl-oxanthronyle stellen eine neue Klasse von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff von verhältnismäßig großer Beständigkeit dar. Es sind Oxymethyle, in denen die vierte Valenz des Kohlenstoffs intramolekular durch Nebenvalenz-Bindung an Carbonyl-Sauerstoff unter Bildung eines innerkomplexen Fünfringes zum erheblichen Teile abgesättigt und festgelegt ist. Im übrigen entsprechen sie den Schlenkschen Metallketylen und können nach dieser Beziehung als Hydro-ketylen bezeichnet werden. Durch ihre Auffindung und Beständigkeit trotz der Leichtbeweglichkeit des Wasserstoffs wird die von Schmidlin²⁾ vertretene Auffassung der Metallketylen als lockerer Metalladditionsprodukte an Ketone, die den farbigen Molekülverbindungen der Ketone mit Metallchloriden vergleichbar seien, endgültig widerlegt.

¹⁾ Der Aufnahme dreier Bromatome mit unmeßbarer Geschwindigkeit dürfte auch die etwa noch diskutierbare nebenstehende Formel kaum gerecht werden.



²⁾ »Das Triphenylmethyl«, S. 186 (Stuttgart 1914). Vergl. Schlenk, B. 46, 2841 [1913].

Die Oxanthrone spinnen ihre Fäden aber auch zu den Triphenylmethylen hinüber. Als Beleg dafür sei schon an dieser Stelle die in einer späteren Mitteilung näher zu betrachtende Beobachtung angeführt, daß das blauviolette *p*-Chlorbenzoyl-oxantronyl mit *p*-Benzochinon leicht ein in nahezu farblosen, ganz schwach gelbstichigen, rhomboedrischen Tafeln krystallisierendes Additionsprodukt gibt, das dem aus Triphenylmethyl und *p*-Benzochinon entstehenden Hydrochinon-bis-triphenylmethyläther von Schmidlin, Wohl und Thommen¹⁾ vergleichbar ist. Es dissoziiert beim Erhitzen in seine Bestandteile und erteilt daher seinen Lösungen schon unterhalb 100° die tiefsatten charakteristischen Farben des Chlorbenzoyl-oxantronyls.

Wir kennen jetzt, abgesehen von dem vereinzelt dastehenden Kohlerschen Triphenylindyl, 3 Klassen von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff: die von Gomberg entdeckten Triarylmethyle, die Schlenkschen Metallketyle, denen sich die von Hantzsch aufgeklärten farbigen Salze aus Alloxantinen, Hydrindantinen und Isatyd anschließen, und die zur Klasse der innerkomplexen Hydro-ketyle zählenden Benzoyl-oxantronyle.

Vorstehende Beobachtungen und Betrachtungen regen in vielerlei Richtung zu weiteren Versuchen an, nicht nur auf dem engeren Gebiete der Oxanthrone, sondern darüber hinaus zur Darstellung und Untersuchung von Verbindungen mit innerkomplex an Carbonyle oder Nitrogruppen verankertem dreiwertigem Kohlenstoff, sowohl in der Reihe der Hydro-ketyle als auch der Triarylmethyle. Von solchen in meinem Institut in Angriff genommenen Untersuchungen werden weitere Aufschlüsse namentlich über die hier nur kurz behandelten feineren Strukturfragen zu erwarten sein.

Versuche.

(Bearbeitet mit Herbert Hähle.)

1-*p*-Chlorbenzoyl-9-oxantronyl (VIII).

Zur Darstellung der Verbindung hielten wir uns an die Schaar Schmidtschen Vorschriften²⁾, unter Vermeidung von zuviel Aluminium und zu wenig Schwefelsäure, und gingen mit der Temperatur nicht über 20°. Das aus dem Sulfat durch Wasser frei gemachte, gut ausgewaschene und über Phosphorpentoxyd getrocknete Produkt reinigt man durch Umkrystallisieren aus siedendem Essigsäure-anhydrid oder Pyridin (auch Chinolin) unter Kohlendioxyd und erhält es so in vielfach gebogenen und bisweilen gezähnten, tiefblauvioletten Nadeln mit metallischem Oberflächenglanz vom Schmp. 253°. Es wird in mit Kohlendioxyd gefüllten Gefäßen aufbewahrt.

¹⁾ B. 43, 1298 [1910].

²⁾ B. 48, 973 [1915]; 49, 391 [1916].

Analysen und Molekulargewichts-Bestimmungen.

0.1704 g	Sbst. :	0.4533 g	CO ₂ ,	0.0540 g	H ₂ O;	% C	72.57,	% H	3.55.
0.1005 »	»	0.2670 »	»	0.0321 »	»	»	72.48,	»	3.57.
0.1003 »	»	0.2667 »	»	0.0320 »	»	»	72.45,	»	3.57.
0.0622 »	»	0.1655 »	»	0.0195 »	»	»	72.59,	»	3.51.
0.0720 »	»	0.1912 »	»	0.0227 »	»	»	72.45,	»	3.51.
0.0767 »	»	0.0319 »	AgCl					»	Cl 10.29.

C₂₁H₁₂O₃Cl (347.67). Ber. C 72.52, H 3.48, Cl 10.20.

C₂₁H₁₂O₃Cl (348.67). » » 72.31, » 3.76, » 10.17.

Gef. im Mittel » 72.53, » 3.55, » 10.29.

Die Molekulargewichts-Bestimmungen wurden in siedendem, reinstem Nitro-benzol unter Kohlendioxyd ausgeführt. Es wurden 3 Pastillen eingebracht, der ganze Versuch dauerte 2 Stdn. Innerhalb dieser Zeit wird, wie die Bromtitrierung ergab, der Gehalt der Lösung an Oxanthronyl um nicht mehr als 5% vermindert.

Konst. = 50.1¹⁾.

0.1688 g Sbst., 20.95 g Nitro-benzol: E = 0.111⁰; M₁ = 363.7.

0.3194 » » » » » » = 0.204⁰; M₂ = 374.4.

0.5168 » » » » » » = 0.352⁰; M₃ = 351.1.

C₂₁H₁₂O₃Cl. Ber. M 347.67; Gef. Mittelwert 363.1.

Auch die reine Verbindung zeigt in organischen Lösungsmitteln die von Schaarschmidt²⁾ angegebene Empfindlichkeit an der Luft. Unter Kohlendioxyd sind die Lösungen beständig, auch bei höherer Temperatur. Die nitro-benzolische Lösung wird unter Kohlendioxyd auch bei stundenlangem Sieden, wie die Bromtitrierung ergab, nur in ganz geringem Betrage — vielleicht durch die oxydierende Wirkung des Nitro-benzols — verändert, die rotviolette Lösungsfarbe bleibt für die unmittelbare Augenwahrnehmung unverändert.

Einwirkung von Halogenen.

1-*p*-Chlorbenzoyl-oxanthronyl wird in organischen Lösungsmitteln von Jod bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam angegriffen, von Chlor und Brom dagegen sofort zerstört. Die Lösungen werden beim Überleiten von Chlor augenblicklich entfärbt. In derselben Weise wirkt Brom und ist ein ausgezeichnetes Mittel zur titrimetrischen Bestimmung des Oxanthronyls. Man verwendet am besten wasserfreie nitro-benzolische Lösungen in offenen Gefäßen, leitet trocknes Kohlendioxyd darüber und titriert mit wasserfreiem nitro-benzolischem Brom. Der Farbumschlag von Rotviolett in Nitro-benzol-Gelb bzw. das

¹⁾ Nach Bachmann und Dziewonski, B. 36, 971 [1903].

²⁾ B. 48, 975 [1915].

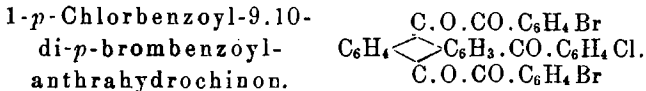
Verschwinden der besonders bei starker Verdünnung deutlich hervortretenden Fluorescenz ist noch bei unter 0.001-proz. Lösungen deutlich zu beobachten, erfolgt aber dann nicht-mehr augenblicklich. Für größte Genauigkeit bei sofortigem Farbenschlag verwendeten wir nitro-benzolische Lösungen mit etwa 0.08 % Substanz und solche mit etwa 0.3 % Brom (= etwa $\frac{1}{27}$ -n. Lösung).

1. 0.02604 g Sbst. in 30 ccm verbr. 0.01800 g reines Brom in 5.60 ccm.

2. 0.02604 » » » 30 » » 0.01800 » » » » 5.60 »

Auf $C_{21}H_{19}O_3Cl$ für 3 At. ber. 0.01798 g.

Die entfärbten Lösungen entwickeln Bromwasserstoff. Durch Abtreiben des Nitro-benzols mit Wasserdampf, Filtrieren des erkalteten Kolbenrückstandes, Anrühren des Ungelösten mit wenig kaltem Alkohol zur Entfernung einer roten Beimengung und Umkrystallisieren aus Eisessig konnte reines *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon in einer Ausbeute von 60 % gewonnen werden (Rohversuch).



Durch Verküpen des 1-*p*-Chlorbenzoyl-9-oxanthronyls (einfacher und mit demselben Erfolg würde man nach dem jetzigen Stande unserer Erfahrung 1-*p*-Chlorbenzoyl-anthrachinon verwenden) mit alkalischem Natriumhydrosulfit unter Wasserstoff bei 70–80° und Behandeln mit ätherischem *p*-Brom-benzoylchlorid, wie von Scholl und Mansfeld¹⁾ für die Darstellung von Di-*p*-brombenzoyl-dihydro-*meso*-benzdianthron angegeben. Das Rohprodukt wurde aus heißem Nitro-benzol umgelöst und mit Äther gewaschen. Hellbraunes Pulver.

0.1532 g Sbst.: 0.1085g AgCl + AgBr.

$C_{35}H_{19}O_3ClBr_2$ (714.63). Ber. Cl 4.96, Br 22.37.

Gef.²⁾ » 4.84, » 21.81.

¹⁾ B. 43, 1744 [1910].

²⁾ Der Prozentgehalt an Chlor und Brom wurde aus dem gefundenen Gesamt-Halogensilber berechnet unter Zugrundelegung des Quotienten

$$\frac{\text{AgCl}}{2 \text{ AgBr}} = \frac{143.34}{375.6}$$