

**1. Ernst Beckmann und Otto Liesche:
Beckmannsche Umlagerung bei *o*- und *p*-Chinon-oximen.**

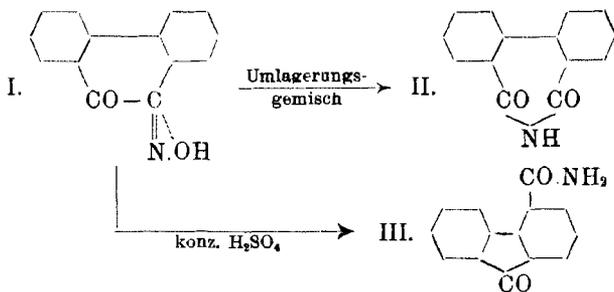
[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 17. Mai 1922.)

I. Phenanthrenchinon- und Naphthochinon-oxim.

(Experimentell bearbeitet von Herbert Dietrich.)

E. Beckmann und P. Wegerhoff¹⁾ haben 1889 gezeigt, daß Phenanthrenchinon-oxim (I.) in einem mit HCl gesättigten Gemisch von Essigsäure-anhydrid und Eisessig bei 130—140° eine normale Beckmannsche Umlagerung erleidet und in Diphenimid (II.) übergeht. Konz. Schwefelsäure dagegen führt bei 100° in einer komplizierteren Reaktion zum *o*-Diphenylketon-carbonsäureamid (III.), welches auch nachträglich aus Diphenimid (II.) beim Erhitzen in konz. H₂SO₄ erhalten wird:



Im ersteren Falle hat eine Erweiterung des 6-gliedrigen Ringes zu einem 7-gliedrigen Ring, im letzteren Falle eine Verengerung zum 5-gliedrigen Ring stattgefunden.

Die Ringerweiterung unter Einschubung einer NH-Gruppe in die Kohlenstoffkette hat bei der Aufklärung der Konstitution des

¹⁾ A. 252, 14 [1889].

Camphers und anderer Terpenderivate eine Rolle gespielt, so der Übergang des Isonitroso-camphers in Camphersäure-imid¹⁾. Sie ist von O. Wallach²⁾ bei einer großen Anzahl von Cycloketoximen klargestellt worden, besonders durch die systematische Verfolgung nachstehender Umlagerungen:

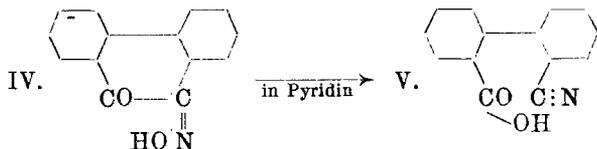
Cyclopentanon-oxim \rightarrow Lactam der δ -Amino-valeriansäure

Cyclohexanon-oxim \rightarrow Lactam der ε -Amino-capronsäure

Cycloheptanon-oxim \rightarrow Lactam der ζ -Amino-heptylsäure.

H. Biltz und R. Robl³⁾ haben kürzlich diese Reaktion unter einem einheitlichen Gesichtspunkt mit anderen ringerweiternden Reaktionen verglichen.

A. Werner und A. Piguet⁴⁾ beobachteten jedoch beim Phenanthrenchinon-monoxim (IV.) (und analog bei anderen Monoximen von 1.2 Diketonen) in Pyridin-Lösung unter Verwendung von Benzolsulfochlorid als Umlagerungsmittel eine andersartige Umwandlung, die unter Ringsprengung zur *o'*-Cyan-diphenyl-*o*-carbonsäure (V.) führte:



A. Werner und A. Piguet nennen diese Reaktion eine »Beckmannsche Umlagerung zweiter Art«. Die normale »Beckmannsche Umlagerung« wird dann — abgesehen von irgend welcher Deutung des Reaktionsverlaufes — dadurch gekennzeichnet, daß der Oxim-Stickstoff sich in die Kohlenstoffkette des Ketoximes einschleibt, ohne letztere zu sprengen. Für Ring-Ketoxime bedeutet dies eine Ringerweiterung.

Die folgenden Untersuchungen sollen zeigen, inwieweit die Oxime anderer *o*- und *p*-Chinone zu einer normalen Beckmannschen Umlagerung unter Ringerweiterung befähigt sind, und inwieweit ein abweichender Reaktionsverlauf sich nicht vermeiden läßt.

¹⁾ vergl. A. Angeli, B. 26, 58 [1893]; O. Manasse, B. 26, 241 [1893]; J. Bredt, B. 26, 3954 [1893]; A. 289, 15 [1896]; E. Beckmann und H. Mehrländer, A. 289, 388 [1896]; O. Wallach, A. 309, 5 [1899].

²⁾ A. 312, 171 [1900].

³⁾ B. 54, 171 [1921].

⁴⁾ B. 37, 4295 [1904].

Wo die Ringerweiterung durch Beckmannsche Umlagerung glatt durchführbar ist, dürfte sie gelegentlich einen willkommenen Weg bei synthetischen Problemen bieten. Durch Wiederholung des Prinzips bei *p*-Chinonen, d. h. durch stufenweise Oximierung und jeweilige Umlagerung würde eine Erweiterung des Ringes um 2 Stickstoffatome eintreten.

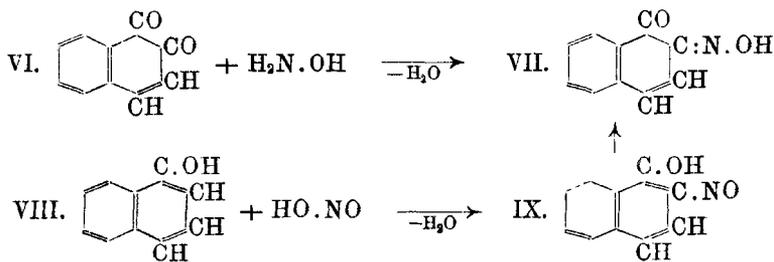
Versuche, in einer Reaktion aus den Dioximen von *o*- oder *p*-Chinonen sofort die zweifache Erweiterung des Ringes zu erhalten, schlugen dagegen immer fehl. Entweder bildete sich das nicht umlagerungsfähige Dioxim-anhydrid, oder es fanden kompliziertere Reaktionen mit den Umlagerungsmitteln oder auch tiefergehende Zersetzungen unter Verkohlung statt.

Die Umlagerungsversuche erstreckten sich auf Oxime des β -, sowie des α -Naphthochinons (ausgeführt von H. Dietrich), ferner auf Oxime des Benzochinons und des Anthrachinons (ausgeführt von A. v. Philipovich).

1. β -Naphthochinon-monoxim.

(2-Nitroso-1-naphthol, 2-Isonitroso-1-naphthon.)

Das β -Naphthochinon-oxim (VII.) wird sowohl nach H. Goldschmidt¹⁾ durch Oximierung des β -Naphthochinons (VI.) als auch nach M. Hinski und R. Henriques²⁾ aus α -Naphthol (VIII.) und salpetriger Säure gewonnen.



Daß das in der zweiten Reaktion zu erwartende 2-Nitroso-1-oxy-naphthalin (IX.) bei der Isolierung in die Konstitution des Oxims (VII.) umschlägt und insofern mit ihm als identisch gelten darf, hat bereits H. Goldschmidt gefunden. C. H. Sluiter³⁾ hat bestätigt, daß sowohl der freien Verbindung als auch

1) B. 17, 213, 2066 [1884]; 18, 751 [1885].

2) B. 17, 391, 2581 [1884]; 18, 706 [1885].

3) B. 44, 1327 [1911].

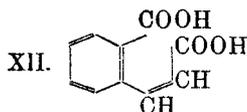
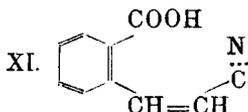
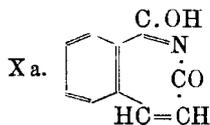
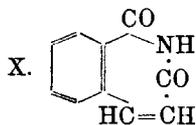
ihren Salzen der Oxim-Charakter zuzuschreiben ist. Farbe, Leitfähigkeit und mangelndes Assoziationsvermögen entsprechen nicht dem Charakter eines Nitroso-naphthols mit der Konstitution (IX.).

Das verwendete β -Naphthochinon-oxim wurde nach R. Henriques und M. Ilinski¹⁾ aus α -Naphthol und KNO_3 unter Verwendung von ZnCl_2 als Kondensationsmittel dargestellt und von dem gleichzeitig entstehenden 4-Nitroso-1-oxy-naphthalin (α -Naphthochinon-oxim) mit Hilfe seines in kaltem Wasser schwer löslichen Kaliumsalzes getrennt. Aus 50 g α -Naphthol wurden so 22 g des β -Naphthochinon-oxims in gelben Nadelchen vom Schmp. 164° erhalten, während 18 g an α -Naphthochinon-oxim abfielen. Zur Kontrolle diente außerdem eine Stickstoff-Bestimmung:

0.1835 g Sbst.: 12.6 ccm N (17° , 762.3 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 8.05. Gef. N 8.11.

Unter dem Einfluß der Umlagerungsreagenzien war bei glatter Reaktion das Imid der zweibasischen Zimt-*o*-carbonsäure (X.) — vielleicht in der Enolform (X a.) — als Produkt einer normalen Beckmannschen Umlagerung zu erwarten. Eine Ringsprengung in dem von Werner und Piguet beschriebenen Sinne würde zu einer ω -Cyan-styrol-*o*-carbonsäure (XI.) führen.



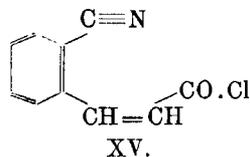
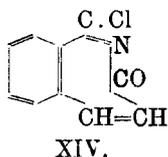
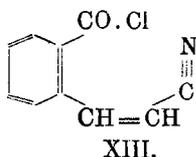
Eine sichere Entscheidung zwischen der Ringformel (X.) bzw. (X a.) einerseits und der offenen Nitril-carbonsäure-Formel (XI.) andererseits ist im vorliegenden Falle nicht leicht. Denn alle drei Formeln würden einer einbasischen Säure entsprechen und das Produkt einer Verseifung wäre auf alle Fälle die Zimt-*o*-carbonsäure.

Nun haben W. Borsche und W. Sander²⁾ bereits das Oxim mit PCl_5 umgelagert und dabei ein Chlorid vom Schmp. 83° erhalten, das sie ohne weiteres als ω -Cyan-styrol-*o*-carbonsäurechlorid (XIII.) ansprechen in Analogie zu dem aus α -Nitroso- β -naphthol auf gleiche Weise erhaltenen *o*-Cyan-zimtsäurechlorid (XV.). Während jedoch Formel (XV.) durch den leichten Übergang des Produktes in die

¹⁾ B. 18, 706 [1885].

²⁾ B. 47, 2825 [1914].

entsprechende, von A. Drory¹⁾ synthetisch sichergestellte *o*-Cyanzimtsäure vom Schmp. 255° gestützt wird, die auch direkt von A. Werner und A. Piguet²⁾ aus α -Nitroso- β -naphthol unter dem Einfluß von Benzolsulfochlorid gewonnen wurde, liegt ein solcher Beweis für Formel (XIII.) nicht vor, und eine Ringformel etwa von der Konstitution (XIV.) — entsprechend der Enolformel (Xa.) — erscheint nicht ausgeschlossen.



Auch die folgenden experimentellen Beiträge zur Kenntnis der Umlagerungsbedingungen und zur Charakterisierung des Umlagerungsproduktes haben die Entscheidung zwischen offener Formel (XI.) bzw. (XIII.) und Ringformel (X., Xa.) bzw. (XIV.) nicht erbringen können.

Die neueren Anschauungen über die Teilbarkeit der Valenz und die Streuung der Valenzlinien lassen es überhaupt zweifelhaft erscheinen, ob in allen Fällen eine Entscheidung zwischen Ringform und offener Form im Sinne der starren Valenzformeln möglich ist. Vielmehr kann ein und dasselbe Zwischenstadium auf zwei verschiedene Weisen zum Ausdruck kommen, entweder dadurch, daß man in einem Ringsystem starke Lockerung der Valenzen annimmt oder dadurch, daß man eine gegenseitige Beeinflussung der endständigen Atome einer offenen Kette voraussetzt.

Experimentelles zur Umlagerung des β -Naphthochinon-oxims.

a) Einwirkung von PCl_5 unter trockenem Petroläther.

2.5 g feingepulvertes PCl_5 in 60 ccm Petroläther eingetragen und 2 g β -Naphthochinon-oxim hinzugefügt. Unter Feuchtigkeitsausschluß öfter geschüttelt. Reichliche Entwicklung von HCl . Petroläther-Lösung vom schmierigen Rückstand getrennt und im Vakuum eingedunstet, wobei ein schwach rötlicher krystallinischer Rückstand verblieb. Mehrmals aus Petroläther umkrystallisiert, vorübergehend mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Zuletzt krystallisierten aus Petroläther weiße verfilzte Nadeln vom Schmp. 80°. Das Reaktionsprodukt enthielt Chlor und war identisch mit dem

1) B. 24, 2537 [1891].

2) B. 37, 4310 [1904].

von Borsche und Sander erhaltenen Chlorid, $C_{10}H_6ONCl$.
Ausbeute 40% der Theorie.

0.2776 g Sbst.: 17.6 ccm N (15° , 757 mm). — 0.1931 g Sbst.: 0.1443 g AgCl.
 $C_{10}H_6ONCl$. Ber. N 7.31, Cl 18.51.
Gef. » 7.49, » 18.48.

Die Lösung des Chlorides in absol. Äther ergab beim Einleiten von trockenem NH_3 einen weißen, flockigen Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen, aus heißem Wasser umkrystallisiert, bei 196.5° schmolz. Durch Umkrystallisieren aus Benzol stieg der Schmp. auf 207° . Das Produkt war chlorfrei und zeigte die Zusammensetzung $C_{10}H_6ON \cdot NH_2 = C_{10}H_8ON_2$.

0.0649 g Sbst. 9.2 ccm N (18° , 755.3 mm).
 $C_{10}H_8ON_2$. Ber. N 16.28. Gef. N 16.52.

Durch Kochen mit Wasser wurde das Chlorid in Lösung gebracht. Beim Abkühlen schied sich ein weißer Niederschlag vom Schmp. 179° ab, der chlorfrei war und die Zusammensetzung des ursprünglichen β -Naphthochinon-oxims, $C_{10}H_7O_2N$, hatte.

0.1352 g Sbst.: 9.4 ccm N (19° , 766.6 mm).
 $C_{10}H_7O_2N$. Ber. N 8.09. Gef. N 8.19.

Die Verbindung war also aus dem Chlorid nach der Gleichung $C_{10}H_6ONCl + H_2O = C_{10}H_6ON \cdot OH + HCl$ entstanden und konnte als Umlagerungsprodukt des Oxims angesehen werden, wobei die Entcheidung zwischen Formel X. bzw. Xa. und Formel XI. offen bleibt.

b) Einwirkung des Beckmannschen Umlagerungsgemisches
(Essigsäure + Essigsäure-anhydrid + HCl).

1 g β -Naphthochinon-oxim in 45 ccm eines Gemisches aus 10 Tln. Eisessig und 7 Tln. Essigsäure-anhydrid gelöst, mit trockenem HCl-Gas gesättigt und 7 Stdn. an einem kühlen Orte belassen. Sodalösung fällt dunkelbraunes Produkt, das aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde. Spuren unveränderten Oxims wurden nach Lösen des Rohproduktes in verd. NaOH durch CO_2 gefällt, worauf das reine Umlagerungsprodukt (Schmp. 178°) durch verd. H_2SO_4 ausgeschieden wurde und sich identisch mit der unter a) erhaltenen Verbindung $C_{10}H_7O_2N$ erwies. Ausbeute 27%.

c) Einwirkung von Benzolsulfochlorid in Pyridin-Lösung.

Ausführung analog der Überführung von α -Nitroso- β -naphthol in α -Cyan-zimtsäure durch Werner und Piguet. 5 g β -Naphthochinon-oxim in 20 ccm Pyridin gelöst und mit 5.5 g Benzolsulfochlorid versetzt. Freiwillige Erwärmung bis zum schwachen Sieden. Nochmaliger Zusatz von 20 ccm Pyridin und Erwärmung auf dem Wasserbad führte wieder zur Lösung. Beim Ansäuern mit verd. H_2SO_4 fiel dunkelgelbes Produkt aus, welches in Soda gelöst, filtriert und mit verd. HCl gefällt, hellbraun erhalten wurde. Schmp. 163° , Ausbeute 33%. Erwies sich durch Misch-Schmp. (170 – 171°) und bei der weiteren Behandlung als verunreinigtes, sonst aber mit dem unter a) und b) erhaltenen identisches Produkt.

Weitere Charakterisierung des Umlagerungs-
produktes $C_{10}H_7O_2N$.

Das gereinigte Umlagerungsprodukt $C_{10}H_7O_2N$ vom Schmp. 179° erwies sich durch Titration mit NaOH als einbasische Säure: 0.0621 g verbrauchten bis zum Umschlag von Phenol-phthalein 3.6 ccm $n/_{10}$ -NaOH. Das Äquivalentgewicht ist also 172.5; Theorie: $C_{10}H_7O_2N = 173.1$.

Das Silbersalz wurde aus alkoholischer Lösung mit alkoholischem Silbernitrat unter vorsichtigem Zusatz verd. Ammoniaks als weißer, sich am Licht leicht schwärzender Niederschlag erhalten.

0.1644 g Ag-Salz: 0.065 g Ag.

Gef. Äquiv.-Gew. der Säure 167.5, ber. 173.1.

Das Natriumsalz und das Kaliumsalz wurden aus alkoholischer Lösung durch Zusatz der wäßrigen Laugen als flockige weiße Niederschläge erhalten; ebenso das Bariumsalz durch Zusatz wäßriger $BaCl_2$ -Lösung als feine farblose, gefiederte Nadelchen.

Überführung des Umlagerungsproduktes $C_{10}H_7O_2N$
in Zimt-*o*-carbonsäure.

Die Verseifung wurde durch 2-stündiges Erhitzen am Rückflußkühler mit 8-proz. wäßriger Natronlauge unter reichlicher Entwicklung von NH_3 erzielt. Durch wiederholtes Filtrieren, Füllen mit verd. HCl, Wiederlösen in Alkali und schließlich durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde die Zimt-*o*-carbonsäure vom Schmp. 184° erhalten und durch folgende Feststellungen identifiziert:

0.1386 g Subst.: 0.3171 g CO_2 , 0.0527 g H_2O .

$C_{10}H_8O_4$. Ber. C 62.46, H 4.19.

Gef. » 62.42, » 4.25.

Das Silbersalz, in alkoholischer Lösung unter vorsichtigem Zusatz von verd. NH_3 erhalten, erwies die 2-Wertigkeit der Säure.

0.2133 g Ag-Salz: 0.1110 g Ag.

Gef. Äquiv.-Gew. 100.3, ber. für $\frac{1}{2}(C_{10}H_8O_4)$: 96.7.

Mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung erfolgte Reduktion zur Hydro-zimtsäure vom Schmp. 164° , während S. Gabriel und A. Michael¹⁾ 165° angeben.

Brom wird in Schwefelkohlenstoff-Lösung addiert und durch Umkristallisieren in Alkohol wird das reine Zimt-*o*-carbonsäure-dibromid vom Schmp. 210 – 211° erhalten (nach S. Gabriel und A. Michael: 212 – 213°).

0.1220 g Dibromid: 0.1288 g AgBr.

$C_{10}H_8O_4Br_2$. Ber. Br 45.41. Gef. Br 44.93.

Die genaue Charakterisierung der Zimt-*o*-carbonsäure erschien deshalb notwendig, weil S. Gabriel und A. Michael¹⁾ den Schmp.

¹⁾ B. 10, 2203 [1877].

um 10° tiefer gefunden haben, als später E. Ehrlich und R. Benedikt¹⁾, die in Übereinstimmung mit obigem Befunde 183—184° angeben. Eine Wiederholung der Darstellung nach den letztgenannten Autoren bestätigte schließlich die Identität.

Zusammenfassend kann über die Umlagerung des β -Naphthochinon-oxims gesagt werden, daß das gewonnene isomere Umlagerungsprodukt vom Schmp. 179° in seinem qualitativen und quantitativen Verhalten weder der Ringformel (X.), noch der offenen Formel (XI.) widerspricht.

Jedenfalls hat sich nicht, wie beim Phenanthrenchinonmonoxim, ein Unterschied dadurch ergeben, daß einmal in saurer Lösung, zum anderen in Pyridin-Lösung umgelagert wurde; auch mehrere kleine unwesentliche Modifikationen der oben beschriebenen Bedingungen führten zu keinen abweichenden Resultaten.

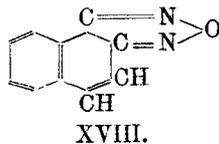
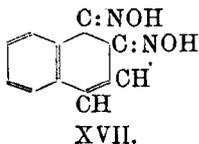
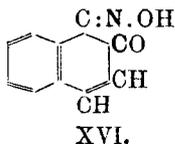
Es möge noch erwähnt werden, daß vielleicht schon früher A. Hantzsch und O. W. Schultze²⁾ das Umlagerungsprodukt in den Händen gehabt haben. Sie fanden es bei der Einwirkung von Nitrodiazobenzolcyanid auf β -Naphthol und gaben dafür gleichfalls die Zusammensetzung $C_{10}H_7O_2N$ und den Schmp. 178° an, ohne die Konstitution aufklären zu können.

2. β -Naphthochinon-dioxim.

α -Nitroso- β -naphthol, dem nach C. H. Sluiter³⁾ ebenso wie dem β -Nitroso- α -naphthol die Struktur eines Oximes (XVI.) zukommt, wurde nach der Vorschrift von R. Henriques und M. Ilinski⁴⁾ dargestellt, und nach H. Goldschmidt und H. Schmidt⁵⁾ zum Dioxim (XVIII.) weiter oximiert. Es wurde in gelben Nadeln vom Schmp. 152° in reichlicher Ausbeute erhalten und durch eine Stickstoff-Bestimmung kontrolliert.

0.2373 g Sbst.: 30.4 ccm N (23°, 755.8 mm).

$C_{10}H_8O_2N_2$. Ber. N 14.89. Gef. N 14.7.



Das Dioxim wurde denselben Umlagerungsbedingungen unterworfen, wie vorher das Monoxim, nämlich:

¹⁾ M. 9, 528 [1888].

²⁾ B. 28, 2080 [1895].

³⁾ B. 44, 1327 [1911].

⁴⁾ B. 18, 706 [1885].

⁵⁾ B. 17, 2066 [1884].

- a) Einwirkung von PCl_5 unter trockenem Petroläther,
 b) Einwirkung des Beckmannschen Umlagerungs-
 gemisches (Essigsäure + Essigsäure-anhydrid + HCl),
 c) Einwirkung von Benzolsulfochlorid in Pyridin-Lösung.

In allen drei Fällen wurde dasselbe, weiße Produkt erhalten, das stickstoff-haltig, aber chlor-frei war, sich in Äthylalkohol, Methylalkohol und Chloroform leicht löslich erwies und aus verd. Alkohol leicht umkrystallisiert werden konnte. Der Schmp. wurde übereinstimmend zu 81° gefunden. Auch Abänderungen des Verfahrens, z. B. bei b) Erhitzen im Bombenrohr auf 150° , führte zu keinem anderen Resultat.

Die Verbindung war identisch mit dem schon von H. Goldschmidt¹⁾ erhaltenen Anhydrid (XVIII.) des β -Naphthochinon-dioxims und konnte auch durch Oximierung des im vorigen Abschnitt behandelten β -Naphthochinons nach der Goldschmidtschen Vorschrift gewonnen und so identifiziert werden.

0.1208 g Sbst.: 17.7 ccm N (25° , 756.0 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ON}_2$. Ber. N 16.49. Gef. N 16.69.

Es tritt also beim β -Naphthochinon-dioxim durch die leichte Anhydridbildung eine Stabilisierung ein, die eine Beckmannsche Umlagerung verhindert.

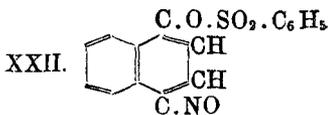
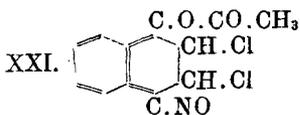
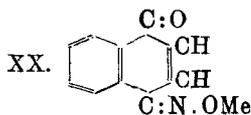
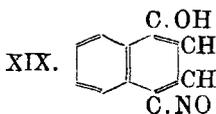
3. α -Naphthochinon-monoxim.

Das α -Naphthochinon-monoxim wurde, wie erwähnt, neben dem Monoxim des β -Naphthochinons aus α -Naphthol nach der Vorschrift von R. Henriques und M. Ilinski²⁾ erhalten. Die bei 192° schmelzende Verbindung wurde durch eine Stickstoff-Bestimmung kontrolliert.

0.1745 g Sbst.: 12.2 ccm N (21° , 760.7 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 8.09. Gef. N 8.12.

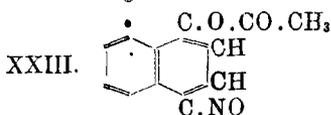
Im Gegensatz zu den vorher behandelten Naphthochinon-monoximen kommt der Verbindung nach C. H. Sluiter (l. c.) die Konstitution eines α' -Nitroso- α -naphthols (XIX.) zu, während die Salze gleichfalls Oxim-Charakter haben.



¹⁾ B. 17, 215 [1884].

²⁾ B. 18, 706 [1885].

Eine glatte Umlagerung des α -Naphthochinon-monoxims ließ sich durch keine der oben geschilderten Umlagerungsbedingungen erzielen. Wohl aber führten wenigstens die Verfahren b) und c) zu faßbaren einheitlichen Derivaten, die durch Reaktion mit den Umlagerungsmitteln entstanden waren, wobei aber eine sichere Entscheidung darüber nicht möglich war, ob das betreffende Derivat dem Ausgangsprodukt oder einem Umlagerungsprodukt näher steht. Nach dem Befund von C. H. Sluiter reagiert die Verbindung vielleicht überhaupt nicht als Oxim, sondern als Nitrosonaphthol, dessen Hydroxylgruppe mit dem Acetylrest bzw. Benzolsulforest verestert wird, so daß nicht umlagerungsfähige Verbindungen mit den Konstitutionen XXI. und XXII. entstehen. Bei Anwendung des Beckmannschen Umlagerungsgemisches komplizierte sich der Fall durch Eintritt zweier Chloratome ins Molekül. Versuche, die Umlagerung dadurch zu erzielen, daß das Acetylprodukt (XXIII.) zum Ausgang genommen wurde, führten überhaupt nicht zu einheitlichen Verbindungen.



Versuche zur Umlagerung des α -Naphthochinon-monoxims.

A. Einwirkung des Beckmannschen Umlagerungsgemisches (Essigsäure + Essigsäure-anhydrid + HCl).

2 g α -Naphthochinon-monoxim in 40 ccm eines Gemisches von 100 Tln. Essigsäure und 7 Tln. Essigsäure-anhydrid unter Erwärmen gelöst, abgekühlt und unter Eiskühlung 4 Stdn. trocknes HCl-Gas eingeleitet. In langen Nadeln schied sich ein rötlich braunes Produkt ab, dessen Fällung durch Verdünnen mit viel Wasser vervollständigt wurde. In starken Alkalien löslich, wird durch Säuren wieder gefällt. Löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig. Ist chlorhaltig und verliert das Chlor beim Erhitzen mit Natronlauge nicht. Schmp. nach vorhergehendem Sintern 165°. Die Analysen stimmen gut mit der Zusammensetzung der Formel (XXI.) $C_{12}H_9O_3NCl_2$ überein.

0.1347 g Sbst.: 5.6 ccm N (20°, 761.9 mm). — 0.2633 g Sbst.: 0.2704 g AgCl.
 $C_{12}H_9O_3NCl_2$. Ber. N 4.89, Cl 24.79.
 Gef. » 4.85, » 25.40.

B. Einwirkung von Benzolsulfochlorid in Pyridin-Lösung.

5 g α -Naphthochinon-monoxim in 20 ccm Pyridin gelöst, 5.5 g Benzolsulfochlorid hinzugefügt. Freiwillige Erwärmung und Krystallausscheidung beim Abkühlen und Schütteln. Nach Zusatz von weiteren 20 ccm Pyridin und Erwärmen auf dem Wasserbade tritt wieder Lösung ein. Mit verd. Schwefelsäure fällt hellbraunes Produkt, das aus Alkohol umkrystallisiert,

weiße verfilzte Nadeln vom Schmp. 183-184° ergab. Schwefelhaltig. Der Schwefelgehalt stimmt mit der Formel eines Benzolsulfonsäureesters, $C_{16}H_{11}O_4NS$ (XXII. überein. Beim Versuch der Verseifung trat weiterer Abbau und Ammoniakgeruch auf.

0.2365 g Sbst.: 0.1688 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{11}O_4NS$. Ber. S 10.22. Gef. S 5.87.

C. Einwirkung von Acetylchlorid.

1. In der Kälte: Es wurde versucht, das unter A. erhaltene chlorhaltige Reaktionsprodukt nur durch Einwirkung von Acetylchlorid in der Kälte zu gewinnen. Eine aus Acetylchlorid nach 12-stündigem Stehen isolierte Verbindung war chlorhaltig, zeigte den Schmp. 142°, ergab jedoch bei der Analyse kein glattes atomares Verhältnis zwischen Stickstoff- und Chlor-Gehalt.

2. Bei Wasserbad-Temperatur: In merkwürdigem Gegensatz zu vorstehendem Ergebnis ließ Acetylchlorid das α -Naphthochinon-oxim bei 2-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade unverändert.

D. Verhalten des Acetylproduktes.

Das Acetylprodukt (XXIII.) wurde dadurch erhalten, daß 5 g α -Naphthochinon-oxim $\frac{1}{2}$ Stde. mit einem Gemisch von 60 g Essigsäure und 10 g Essigsäure-anhydrid erwärmt wurden. Auf Zusatz von Soda und Wasser fiel ein dunkelbraunes Produkt aus, das aus Alkohol umkrystallisiert, glänzende braune Nadeln vom Schmp. 132.5° bildete.

0.3754 g Sbst.: 21.4 ccm N (20°, 755.1 mm).

$C_{12}H_9O_3N$. Ber. N 6.51. Gef. N 6.60.

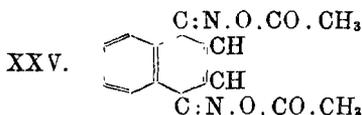
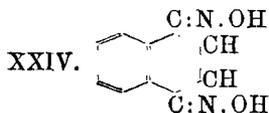
Umlagerungsversuche mit dem Acetylprodukt führten zu keinen positiven Ergebnissen. Phosphorpentachlorid über Petroläther, sowie Beckmannsches Umlagerungsgemisch waren in der Kälte ohne Einwirkung. Mit letzterem trat bei 112° im Bombenrohr Zersetzung und Verkohlung ein. Acetylchlorid in der Kälte gibt wieder eine chlorhaltige Substanz von nicht einheitlicher atomarer Zusammensetzung.

4. α -Naphthochinon dioxim.

Das α -Naphthochinon-dioxim (XXIV. wurde nach R. Nietzki und A. L. Guitermann¹⁾ durch Weiter-oximierung des α -Nitroso- α -naphthols gewonnen, zeigte den angegebenen Schmp. 207° und wurde durch eine Stickstoff-Bestimmung kontrolliert:

0.2523 g Sbst.: 31.9 ccm N (18°, 764.6 mm).

$C_{10}H_8O_2N_2$. Ber. N 14.89. Gef. N 14.92.



¹⁾ B. 21, 428 [1888].

Bei dem Dioxim, über dessen Konstitution selbst ein Zweifel nicht besteht, war eine Verhinderung der Umlagerung dadurch möglich, daß die beiden Oximgruppen durch das Umlagerungsmittel esterifiziert und dadurch geschützt werden.

Tatsächlich lieferten die Beckmannsche Umlagerungsmischung in der Kälte, ebenso wie Acetylchlorid und selbst Essigsäure-anhydrid das auch von R. Nietzki und A. L. Guitermann beschriebene Diacetylprodukt vom Schmp. 164°, dessen Zusammensetzung mit Formel XXV. übereinstimmt.

0.1465 g Subst.: 13.3 ccm N (20°, 743.7 mm).

$C_{14}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 10.29. Gef. N 10.35.

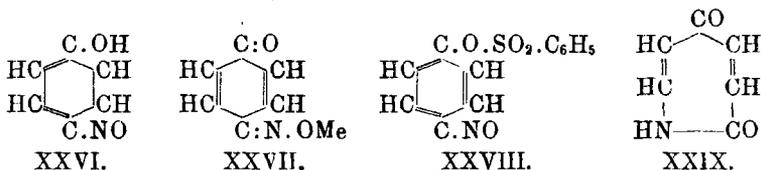
Das Diacetylprodukt mit Beckmannschem Gemisch oder mit Acetylchlorid im Bombenrohr bei 160–170° behandelt, nahm wieder Chlor in nicht einheitlichen atomaren Verhältnissen zum Stickstoff auf.

II. Benzochinon- und Anthrachinon-oxime.

[Experimentell bearb. von A. Philippovich v. Philippsberg.]

5. *p*-Benzochinon-monoxim, *p*-Nitroso-phenol.

Nach einer früheren Untersuchung von C. H. Sluiter¹⁾ hat die Verbindung selbst die Konstitution des *p*-Nitroso-phenols (XXVI.), während den Salzen Oxim-Charakter zukommt (XXVII.).



Nach den bei den Naphthochinon-oximen gemachten Erfahrungen erschien es nicht sehr aussichtsreich, durch eine normale Beckmannsche Umlagerung zu einer Verbindung mit Siebenring von der Konstitution der Formel XXIX zu gelangen, die man als Anhydrid einer β -[β' -Amino-acroyl]-acrylsäure ansprechen könnte. Vielmehr war bei einer Einwirkung der Umlagerungsmittel wieder Esterifizierung der Phenolgruppe und Stabilisierung gegen eine Umlagerung zu erwarten, in der Art des durch Formel XXVIII. gekennzeichneten Benzolsulfon-esters.

Das Beckmannsche Umlagerungsgemisch kam hier von vornherein nicht in Frage, da das *p*-Nitroso-phenol den ungesättigten Charakter des Chinons zeigt und mit HCl zunächst nach C. Jaeger²⁾ und A. Hirsch³⁾ Chloramino-phenole bildet und bei stärkerer Einwirkung von HCl weitergehende Zersetzung erleidet. Eine solche Zersetzung tritt auch mit PCl_5 unter absol. Äther ein.

¹⁾ R. 25, 8 [1906]. ²⁾ B. 8, 895 [1875]. ³⁾ B. 13, 1908 [1880].

Mit Benzolsulfochlorid in Pyridin wurde zunächst der von E. Börnstein¹⁾ beschriebene Benzolsulfonsäure-ester von der Zusammensetzung XXVIII. gewonnen, der aber — im Gegensatz zu der entsprechenden Verbindung beim α -Naphthochinon — durch weiteres Erwärmen mit Pyridin und Zerlegung mit H_2SO_4 schließlich ein mit dem Ausgangsprodukt isomeres, schwefelfreies Produkt von dem hohen Schmp. 224° lieferte, allerdings nur dann, wenn das ursprüngliche Reaktionsgemisch ohne Isolierung des Esters sofort weiter behandelt wurde.

Jedenfalls begünstigt unter diesen Bedingungen das Pyridin durch seine basischen Eigenschaften den Übergang in die Oxim-Form und damit die Umlagerung. Für die Deutung des entstandenen Umlagerungsproduktes kommt die Frage nach einer etwaigen Cyan-carbonsäure, die beim Oxim des α -Naphthochinons und des Phenanthrenchinons eine Rolle spielt, in Wegfall.

Es darf also hier eine normale Beckmannsche Umlagerung eines Ringketoxims unter Einschubung einer NH-Gruppe in den Ring angenommen werden. In Übereinstimmung damit steht die Ersetzbarkeit eines Wasserstoffatoms durch die Benzoylgruppe. Daß die Verbindung (XXIX.) mit Hydroxylamin und Phenyl-hydrazin nicht reagiert, dürfte wohl an ihrem ungesättigten Charakter und der mehrfachen Konjugation der 4 darin befindlichen Doppelbindungen liegen, wodurch vielleicht eine stärkere Brückenbindung zwischen den Sauerstoffatomen der beiden Carbonylgruppen zustande kommt. Ebenso muß das erhaltene Produkt eine gewisse Labilität im Sinne der Rückbildung einer Nitrosoverbindung zugesprochen werden, die durch starke Schwefelsäure begünstigt zu sein scheint. Denn es liefert die Liebermannsche Reaktion, ebenso die Reaktion mit Diphenylamin-Schwefelsäure. Abgesehen von solchen Feinheiten der Valenzverteilung und der Stabilität dürfte aber für das Umlagerungsprodukt die Ringstruktur der Formel XXIX. feststehen, besonders im Hinblick auf die weiter unten mitgeteilten, ganz analogen, aber noch zweifelsfreieren und synthetisch bestätigten Befunde bei dem Monoxim des Anthrachinons.

Experimentelles zur Umlagerung des *p*-Nitrosophenols.

a) Isolierung des Benzolsulfonsäure-esters XXVIII:
9 g *p*-Nitroso-phenol in ein Gemisch von 70 g Pyridin und 10 g

¹⁾ B. 29, 1484 [1896].

Benzolsulfochlorid eingetragen. Starke Selbsterwärmung und Lösung mit braungrüner Farbe. Beim Erkalten gelbbraune Fällung in Nadeln, die durch Wasserzusatz vervollständigt wurde. UmkrySTALLISIERBAR aus Eisessig. Schmp. 131°.

b) Isolierung des Umlagerungsproduktes XXIX: Ansatz wie oben; nach 12-stündigem Stehen 20 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Farbe in rotbraun umschlug. Mit 25-proz. H_2SO_4 schied sich dunkles, zäh erstarrendes Öl ab, das, in Äther aufgenommen, in gelbbraunen Nadelchen kristallisiert und aus Alkohol, Eisessig oder Äther umkrySTALLISIERBAR werden kann. Schmp. 224°. Schwefelfrei.

Die Analysen und eine Molekulargewichts-Bestimmung in gefrierendem Eisessig ($K=38$) ergaben gute Übereinstimmung mit der Formel $C_6H_5O_2N$.

0.1871 g Sbst.: 0.4000 g CO_2 , 0.0703 g H_2O . — 0.1785 g Sbst.: 16.4 ccm N (15°, 769 mm). — 0.1532 g Sbst. in 20 g Eisessig: $\Delta = 0.263^\circ$. — 0.1239 g Sbst. in 20 g Eisessig: $\Delta = 0.191^\circ$.

$C_6H_5O_2N$. Ber. C 58.55, H 4.07, N 11.37.

Gef. » 58.35, » 4.17, » 11.09.

Ber. Mol.-Gew. 110.7. Gef. Mol.-Gew. 123.

Weitere Charakterisierung des Umlagerungsproduktes $C_6H_5O_2N$.

In Alkalien und Sodalösung mit grüner Farbe löslich und auch in konz. Alkalien beim Erwärmen beständig. Wird durch Kohlensäure in schönen, glänzenden, gelben Krystallen wieder ausgeschieden. Die Lösung in verd. Natronlauge gibt eine Reihe charakteristischer Metallsalz-Fällungen, nämlich Co: grüne Nadeln; Ag: gelb, amorph; Mo: weiß, kristallinisch; Mn: gelb, kristallinisch; Sn: weiß, kristallinisch; Zn: feine, weiße Nadeln; Pb: grobe, kurze Nadeln; Fe: braune Fällung.

In einer Lösung in NaOH, besser in Pyridin, erhält man mit Benzoylchlorid durch Erwärmen und nachheriges Verdünnen mit Wasser das Benzoylderivat von der Zusammensetzung $C_6H_4O_2N.CO.C_6H_5$ in kristallinischen Blättchen vom Schmp. 189–190°.

0.1547 g Sbst.: 9.38 ccm N (30°, 749 mm).

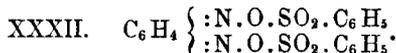
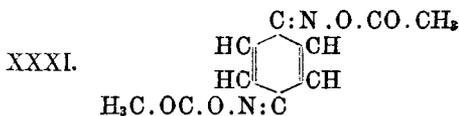
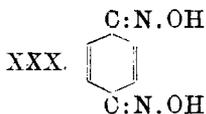
$C_{13}H_9O_3N$. Ber. N 6.25. Gef. N 6.73.

Durch Kochen mit Natronlauge wird allmählich das Umlagerungsprodukt $C_6H_5O_2N$ zurückgebildet.

Starke Säuren, wie konz. H_2SO_4 lösen das Umlagerungsprodukt $C_6H_5O_2N$ mit dunkelroter Farbe und veranlassen Zersetzung unter Bildung dunkler Schmierer.

Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß bereits Th. Zincke¹⁾, der die Einwirkung von NH_3 auf Chinon untersuchte, die gleiche Verbindung unter den Händen gehabt hat. Obwohl er sie als amorph und nicht krySTALLISIERBAR bezeichnet, gibt er gleichfalls die Zusammensetzung $C_6H_5O_2N$ dafür an.

¹⁾ B. 16, 1556 [1883].

6. *p*-Benzochinon-dioxim.

Über die Natur des Benzochinon-dioxims (XXX.) als echtes Oxim besteht nach R. C. Farmer und A. Hantzsch¹⁾ kein Zweifel, ebenso wenig wie über die von F. Kehrman²⁾ erhaltenen beiden Diacetylprodukte, von denen das höher schmelzende (Schmp. 190°) jedenfalls die *anti*-Form ist.

Auf Versuche, für das Benzochinon-dioxim geeignete Umlagerungsbedingungen zu finden, ist viel Mühe verwandt worden — leider ohne Erfolg. Die Beckmannsche Mischung (Essigsäure + Essigsäure-anhydrid + HCl) führte zwar im Bombenrohr bei Temperaturen bis zu 170° neben Zeretzungsprodukten zu sehr hoch schmelzenden, aus Eisessig umkrystallisierbaren Substanzen (Schmp. 283° und 145°), die chlorhaltig waren, deren Analyse jedoch keine einfachen und konstanten atomaren Verhältnisse lieferte. Phosphorpentachlorid in Petroläther ergab unter HCl-Entwicklung nur Schmierer. Thionylchlorid gibt in der Kälte und in der Wärme ein Produkt, das durch Zerlegen mit Eiswasser das Dioxim zurückliefert, ebenso konz. Schwefelsäure, sogar beim Erhitzen auf 170—180° im Bombenrohr. Wird die Temperatur weiter gesteigert, so tritt Zersetzung und Verkohlung ein unter reichlicher Entwicklung von SO₂.

In einem trocknen HCl-Strom erfolgt bis zu Temperaturen von ca. 140° Gelbfärbung ohne tiefergehende Veränderung, denn beim Umkrystallisieren mit Wasser wird das Dioxim zurückerhalten. Steigerung der Temperatur führt auch hier zur plötzlichen Zersetzung und Verkohlung. Der Versuch, die Zersetzung durch Verteilung in dem 50-fachen Gewicht gereinigten trocknen Seesands hintanzuhalten, führte nur zu einer Verlangsamung der Zersetzung bei Temperaturen zwischen 140—170°. Nach längerem Erhitzen im HCl-Strom mit Seesand auf 120° wurde das Dioxim ohne Zersetzung zurückerhalten.

Benzolsulfochlorid ergab in Pyridin-Lösung unter starker Selbsterwärmung nur einen Benzolsulfonsäure-ester (XXXII.) vom Schmp. 175—178°.

Da das Dioxim nicht ganz scharf unter Verkohlung und mehr oder weniger starker Verpuffung bei ca. 240° schmilzt, also keinen eigentlichen Schmelzpunkt besitzt, diente zur jeweiligen Identifizierung des zurückgewonnenen Dioxims die von R. Nietzki und F. Kehrman³⁾ angegebene charakteristische Reaktion mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung, wobei das goldgelbe *p*-Dinitroso-benzol, C₆H₄(NO)₂, gefällt wird.

1) B. 32, 3101 [1899]. 2) B. 28, 342 [1895]. 3) B. 20, 615 [1887].

Von einer ausführlichen Beurteilung der vielen angestellten erfolglosen Versuche, die sich auch auf das Diacetylprodukt (XXXI.) erstreckten, möge abgesehen werden, und es sei nur kurz zusammengefaßt, was sich als positives Ergebnis daraus ableiten läßt.

Der zeitliche Verlauf der Beckmannschen Umlagerung ist bisher wohl nur in einem Falle messend verfolgt worden, nämlich beim Acetophenon-oxim in konz. H_2SO_4 bei ca. 60° durch C. H. Sluiter¹⁾, wobei sich ergeben hat, daß die Reaktion eine langsam und monomolekular verlaufende Phase hat. Im Gegensatz hierzu verläuft jedoch die Reaktion unter anderen umlagernden Bedingungen heftig und fast momentan, wie namentlich J. Houben²⁾ bei der Umlagerung mit $ZnCl_2$ gefunden hat, und wie wir bei leicht umlagerbaren Oximen durch Behandlung mit trocknen Halogenwasserstoffen in Versuchen beobachteten, über die bald in anderem Zusammenhang berichtet werden soll. Eine wesentliche Rolle spielt hierbei die Temperatur insofern, als unterhalb einer bestimmten Temperaturgrenze außer der Bildung des Oximsalzes bei stundenlanger Ausdehnung des Versuches keine Reaktion stattfindet, bis plötzlich bei Steigerung der Temperatur unter Freigabe des gebundenen Halogenwasserstoffes und Wärmeentwicklung die Umlagerung eintritt und das zunächst geschmolzene Umlagerungsprodukt beim Erstarren fast rein erhalten wird.

Die Unmöglichkeit, Oxime, wie das Chinon-dioxim glatt umzulagern, scheint nun darin zu bestehen, daß die zur Umlagerung notwendige Temperatur bei allen versuchten Bedingungen zu hoch liegt und durch die bei einsetzender Reaktion plötzlich freiwerdende Wärme eine weitere Temperatursteigerung bedingt, die zur Zersetzung des Oxims oder des primär entstandenen Umlagerungsproduktes führt. Beim Chinon-dioxim ist dies der Fall, selbst wenn durch äußere Mittel ein plötzliches Weiterschreiten der Reaktion durch die ganze Masse verhindert wird. Bei den erwähnten Versuchen mit Seesand und HCl-Gas war zu beobachten, wie die Verkohlung punktförmig nach und nach eintrat. Es war also trotz äußerst feiner Verteilung im Sand nicht möglich, die lokalen Zersetzungen kleinster Substanzmengen zu verhindern. Die Zersetzung durch HCl-Gas ohne Verteilung in Seesand verläuft ganz ähnlich, wie sie regelmäßig beim Schmelzen des Dioxims selbst (ca. 240°) beobachtet wird.

7. Anthrachinon-oxim.

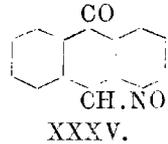
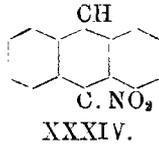
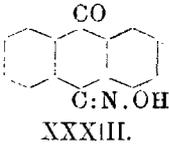
Das Anthrachinon-oxim (XXXIII.) ist zuerst von H. Goldschmidt³⁾ dargestellt und später von E. Schunck und L.

¹⁾ R. 24, 372 [1905].

²⁾ Nach einem Vortrag in der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1920.

³⁾ B. 16, 2179 [1883].

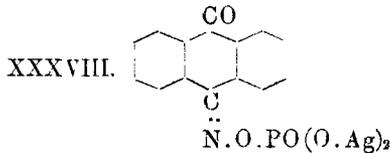
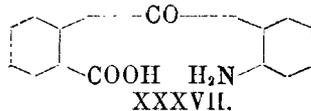
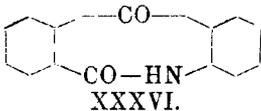
Marchlewski¹⁾ genauer untersucht worden. Es sublimiert bei 200° schon reichlich, zeigt aber bei genügend raschem Erhitzen einen scharfen Schmp. 224°. J. Meisenheimer²⁾ zeigte seine Bildung aus dem isomeren Nitro-anthracen vom Schmp. 146° (XXXIV.), welches früher sowohl von C. Liebermann und G. Lindemann³⁾, als auch von A. G. Perkin⁴⁾ als Nitroso-anthron aufgefaßt worden war (XXXV.).



Das Oxim (XXXIII.) bildet nach J. Meisenheimer ein Acetylderivat vom Schmp. 153—154° und liefert verhältnismäßig leicht, z. B. schon beim Stehen im Licht, Anthrachinon zurück. Eine Oximierung der noch vorhandenen CO-Gruppe ist von H. Goldschmidt vergeblich versucht worden.

Die Umlagerung des Oxims (XXXIII.) konnten E. Schunck und L. Marchlewski weder durch Beckmannsches Gemisch, noch durch konz. H₂SO₄ erreichen. Es gelang jedoch, zu einem mit dem Ausgangsprodukt isomeren Umlagerungsprodukt durch langdauernde Einwirkung von PCl₅, am besten in einer Mischung mit Acetylchlorid, zu gelangen.

Diesem Produkt, das den Schmp. 245° zeigte, muß bei normalem Verlauf der Umlagerung die Konstitution XXXVI. zukommen. Die Verseifung zu der entsprechenden 2'-Amino-diphenylke-



ton-2-carbonsäure (XXXVII.) und die Eigenschaften der letzteren, besonders die festgestellte Diazotierbarkeit der NH₂-Gruppe einerseits, die leichte Rückbildung des Umlagerungsproduktes

¹⁾ B. 27, 2125 [1891].

²⁾ B. 33, 3517 [1900]; A. 323, 232 [1902].

³⁾ B. 13, 1584 [1880].

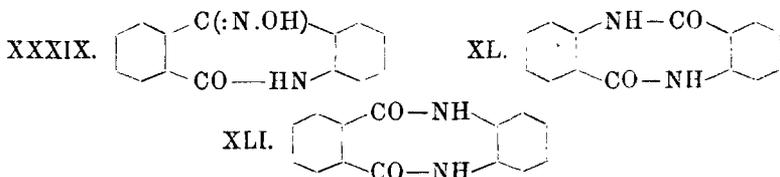
⁴⁾ Soc. 59, 644 [1891].

XXXVI. anderseits, stützen die Annahme, daß hier tatsächlich, wie beim Phenanthrenchinon-monoxim und anderen 6-gliedrigen Ringketoximen eine normale Umlagerung unter Bildung eines 7-gliedrigen Ringes stattgefunden hat.

Wenn bei den Umlagerungsversuchen das Acetylchlorid, als Verteilungsmittel durch Phosphoroxychlorid oder Petroläther ersetzt wurde, ging die Ausbeute an dem erhaltenen Umlagerungsprodukt sehr zurück. Dagegen wurde mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid unter Verwendung von scharf getrocknetem Oxim eine Phosphorsäure-Verbindung desselben erhalten, die nach Umkrystallisieren ihres Natriumsalzes aus einem Gemisch von Alkohol, Äther und Wasser ein analytisch wohl definierbares Silbersalz, entsprechend der Formel $C_{11}H_8NO_5Ag_2P$ ergab. Da die freie Säure schon durch Eindampfen mit Alkohol auf dem Wasserbade das Oxim zurückliefert, dürfte es sich einfach um eine Anthrachinon-monoxim-phosphorsäure handeln, deren Silbersalz durch die Formel XXXVIII. gekennzeichnet ist.

Versuche, eine Umlagerung des Oxims in Pyridin durch Benzolsulfochlorid zu bewirken, führten nur zu einem Benzolsulfonsäure-ester vom Schmp. 154°, der der Zusammensetzung $C_{14}H_8ON.O.SO_2.C_6H_5 = C_{20}H_{13}O_4NS$ entspricht.

Besonderes Interesse wurde nun der Frage zugewendet, ob das Umlagerungsprodukt XXXVI. weiter zu einem Oxim von der Konstitution XXXIX. oximierbar ist, und ob ein solches Oxim sich umlagern läßt, sei es zu dem von G. Schroeter und O. Eisleb¹⁾ dargestellten Dianthranilid (XL.) oder zu der von F. Anderlini²⁾, sowie von R. Meyer³⁾ als *N,N'*-Phthalyl-*o*-phenylen-diamin angesehenen Verbindung (XLI.) vom Schmp. 278°.



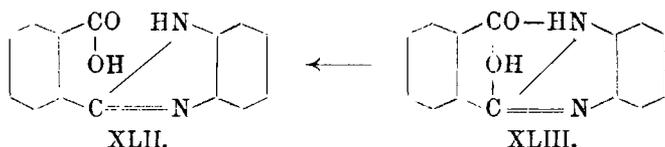
Tatsächlich wurde durch Oximierung des Umlagerungsproduktes XXXVI. mit Hydroxylamin-Chlorhydrat in Alkohol ein Oxim vom Schmp. 243° in weißen Krystallen erhalten, das der Zusammensetzung der Formel XXXIX. entspricht und durch ein Benzoylderivat vom Schmp. 209° charakterisiert werden konnte. Dieses

¹⁾ A. 367, 153 [1909]. ²⁾ G. 24, I. 115 [1891].

³⁾ A. 327, 41 [1903]; 347, 20 [1906].

Oxim konnte durch das Beckmann'sche Gemisch bei 170° im Bombenrohr umgelagert werden. Das nunmehr erhaltene Umlagerungsprodukt erwies sich wirklich mit dem von Anderlini und R. Meyer beschriebenen Phthalyl-phenylendiamin (XLI.) identisch, was noch durch eine Synthese der Verbindung aus Phthalsäureanhydrid und *o*-Phenylendiamin nach Anderlini bestätigt wurde. Das Dianthranilid (XL.) wurde dagegen nicht gebildet.

Damit schien beim Anthrachinon die stufenweise Oximierung und Umlagerung im Sinne einer Erweiterung des 6-gliedrigen Ringes zum 7-gliedrigen und schließlich 8-gliedrigen Ring gelungen zu sein. Allerdings muß betreffs der Stabilität des 8-gliedrigen Ringes der Verbindung XLI. noch eine Einschränkung gemacht werden. Denn A. Bistrzycki¹⁾ hatte schon 1890 die gleiche Verbindung als Phenylamidin-benzenyl-carbonsäure (XLII.) beschrieben, und J. Thiele und K. G. Falk²⁾ stellten die Identität dieser systematisch als 2-Phenyl-benzimidazol-2^o-carbonsäure zu bezeichnenden Verbindung mit dem vermeintlichen Phthalyl-*o*-phenylendiamin (XLI.) von Anderlini und R. Meyer fest.



Trotzdem braucht man den Verlauf der eigentlichen Umlagerung nicht in Zweifel zu ziehen. Wenn man die Verbindung XLI. statt mit zwei Carbonylgruppen mit einer Enolgruppe OH schreibt, wie in XLIII. geschehen, so erkennt man an den punktiert angegebenen Linien, daß nur noch ein doppelter Bindungsaustausch dazu gehört, um zu der Konstitution XLII. zu gelangen. Jedenfalls ist auch diese Konstitution mit einem Imidazolring ein Beweis dafür, daß beide ursprünglichen Oxim-Stickstoffe, bei der jeweiligen Umlagerung in direkte Bindung mit dem einen der beiden Benzolringe des Anthrachinons getreten sind, d. h. sich zwischen diesen Ring und die ursprünglichen Carbonyl-Kohlenstoffe des Anthrachinons eingeschoben haben.

Damit darf es wohl als erwiesen betrachtet werden, daß im Verlaufe der geschilderten Reaktionen zwei normale Beckmann'sche Umlagerungen eingetreten sind, deren erste zu einem 7-glie-

¹⁾ B. 23, 1044 [1890].

²⁾ A. 347, 116, 128 [1906].

drigen Ring führte. Wenn die zweite Umlagerung jedoch nicht den erwarteten 8-gliedrigen Ring ergab, so liegt dies nur an der Unbeständigkeit des letzteren und seiner spontanen Umlagerung in eine Phenyl-benzimidazol-carbonsäure.

Auch hier erscheint es zweifelhaft, ob überhaupt eine der starken Valenzformeln XL. und XLII. den wahren Zustand der Verbindung genügend zum Ausdruck bringt, und ob nicht durch Nebervalenz-Wirkung ein Zwischenstadium besteht, entsprechend der Formulierung XLIII.

Experimentelles zum Anthrachinon-monoxim.

Das Anthrachinon-monoxim (XXXIII.) vom Schmp. 146° wurde nach den Angaben Meisenheimers (l. c.) aus dem Anthracen auf dem Wege über das Nitro-anthracen und das Dimethylacetal gewonnen.

Gewinnung

des Umlagerungsproduktes $C_{14}H_9O_2N$ (XXXVI.).

16 g scharf getrocknetes Anthrachinon-monoxim werden in ein Gemisch von 100 g Acetylchlorid und 20 g PCl_5 unter Eiskühlung allmählich eingetragen. Es tritt erst Lösung, dann Abscheidung eines weißen Niederschlages ein. Nach 12-stündigem Stehen wird das Acetylchlorid abdestilliert und der Rückstand mit Eiswasser zersetzt. Die erhaltene Abscheidung wird mit Alkohol ausgekocht und mit Eisessig umkrystallisiert. Es wurden so 12—13 g (75—80 % der Theorie) reines Umlagerungsprodukt vom Schmp. 245° in kurzen weißen Nadeln erhalten.

0.2560 g Sbst.: 0.7071 g CO_2 , 0.1011 g H_2O . — 0.2175 g Sbst.: 0.5973 g CO_2 , 0.0815 g H_2O . — 0.1403 g Sbst.: 8.0 ccm N (19°, 754 mm). — 0.1694 g Sbst.: 9,8 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{14}H_9O_2N$. Ber. C 75.34, H 4.02, N 6.27,
Gef. » 75.35, 74.98. » 4.42, 4.19, » 6.61, 6.69.

Molekulargewichts-Bestimmungen in gefrierendem Eisessig lieferten die Werte 222.198 (Theorie 223).

Die Verbindung wird von konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe aufgenommen. In wäßrigen Säuren und Alkalien löst sie sich schwer. Essigester und Benzol nehmen nur wenig auf und lassen die Substanz beim Verdunsten als sechsseitige Krystalle zurück. Auch heißer Alkohol löst wenig und gibt beim Abkühlen kurze Nadeln.

2'-Amino-diphenylketon-2-carbonsäure (XXXVII.).

Das Umlagerungsprodukt $C_{14}H_9O_2N$ geht in Natronlauge erst durch kurzes Kochen in Lösung. Auf Zusatz von Säure fällt ein gelblicher Niederschlag, der durch Lösen in Eisessig und Fällen

durch Wasser sowie durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden kann. Die Verbindung schmilzt bei 199° unter Wasserabgabe und Wiedererstarren zu dem Umlagerungsprodukt $C_{14}H_9O_2N$.

0.1476 g Sbst.: 0.3756 g CO_2 , 0.0619 g H_2O . — 0.1456 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{14}H_{11}O_3N$. Ber. C 69.68, H 4.60, N 5.81.

Gef. » 69.60, » 4.69, » 6.23.

Aus alkalischer Lösung können die Salze von Pb, Cu, Ag gefällt werden. Das Silbersalz besteht aus feinen weißen Nadelchen und wurde analysiert.

$C_{14}H_{10}O_3NAg$. Ber. 31.03. Gef. Ag 31.12.

Zur weiteren Charakterisierung der 2'-Amino-diphenyl-2-carbonsäure wurden noch folgende qualitative Feststellungen gemacht: Aus dem Silbersalz wurde durch Kochen mit CH_3J in Methylalkohol der Methyl ester mit dem unscharfen Schmp. 168—173° erhalten. Letzterer ließ sich diazotieren. Die Diazoverbindung wurde mit *N*-Dimethyl-anilin zu einem grünen, metallisch glänzenden, leicht sublimierbaren Farbstoff gekuppelt. Die Kupplung mit Phenol, Phloroglucin, Naphthol gab braune Fällungen. Kochen der Diazolösung führte zu einem stickstoff-freien Produkt von Phenol-Charakter, das in Alkalien und Alkalicarbonat leicht löslich war.

Bemerkenswert ist die Beständigkeit der Amino-carbonsäure gegen konz. Salzsäure. Beim Erhitzen mit 10 Tln. 37-proz. Salzsäure im Bombenrohr auf 160° trat keine Zersetzung oder Reaktion ein; das beim Abkühlen auskrystallisierte salzsaure Salz lieferte mit Wasser die unveränderte Säure zurück.

Anthrachinon-monoxim-phosphorsäure (XXXVIII).

10 g des Naphthochinon-monoxims wurden in 25 g Phosphoroxychlorid eingetragen, 12 g PCl_5 zugefügt und bis zur völligen Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand, mit Eiswasser zersetzt, gab einen weißen schleimigen Brei, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in verd. Natronlauge gelöst wurde. CO_2 fällte aus der alkalischen Lösung wenig unverändertes Oxim aus, von dem abfiltriert wurde. Durch Zusatz verd. H_2SO_4 wurde der breiige Niederschlag wieder erhalten, der nach Zentrifugieren und Absaugen zu einer harten Masse erstarrte. Schließlich wurde in alkoholischer Lösung das Natriumsalz gefällt, letzteres aus einem Gemisch von Alkohol, Wasser und Äther umkrystallisiert und in destilliertem Wasser aufgenommen. Hierauf wurde durch Fälln mit $AgNO_3$ das reine Silbersalz erhalten, dessen Silber- und Phosphorgehalt der Formel XXXVIII. entsprechen.

0.1906 g Sbst.: 0.1052 g AgCl, 0.6895 g $PO_4(NH_4)_3$, 12 Mo O_3 .

$C_{14}H_9O_5NP Ag_2$. Ber. Ag 41.78, P 5.99.

Gef. » 41.54, » 5.83.

Die Anthrachinon-monoxim-phosphorsäure gibt sowohl beim Erwärmen mit verd. NaOH, als auch beim Eindampfen mit Alkohol außerordentlich leicht das Oxim vom Schmp. 221° zurück.

Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Anthrachinon-monoxim in Pyridin.

2 g Anthrachinon-monoxim in ein Gemisch von 20 g Pyridin und 2 g Benzolsulfochlorid eingetragen. $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt und mit 25-proz. H_2SO_4 zersetzt. Fällung aus Eisessig umkrystallisiert. Feine weiße Nadeln vom Schmp. 154°. N- und S-haltig.

Der Schwefelgehalt entspricht einem Benzolsulfosäure-ester $C_{14}H_8O_2N(SO_2 \cdot C_6H_5)$.

0.1143 g Sbst.: 0.0760 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{13}O_4NS$. Ber. S 9.22. Gef. S 9.13.

Oximierung

des Umlagerungsproduktes $C_{14}H_9O_2N$ (XXXVI).

10 g Umlagerungsprodukt, 20 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in 300 ccm 96-proz. Alkohol 3 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht, wobei allmählich fast vollständige Lösung eintritt. Filtriert und auf dem Wasserbade eingedampft. Der krystallinische Rückstand in verd. NaOH aufgenommen, filtriert und mit CO_2 gefällt. Fällung mit Alkohol umkrystallisiert. Viereckige Täfelchen aus Alkohol, Nadeln aus Eisessig. Farblos. Schmp. (unter Zersetzung) 243°. Der Stickstoffgehalt entspricht dem gesuchten Oxim $C_{14}H_{10}O_2N_2$ (XXXIX.).

0.1819 g Sbst.: 18.4 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 11.75. Gef. N 11.95.

Das gewonnene, farblose Oxim löst sich in verd. NaOH mit gelber Farbe. Die alkalische Lösung liefert mit Benzoylchlorid ein Benzoylderivat, das aus Eisessig umkrystallisiert bei 209° schmilzt.

Umlagerung des Oxims $C_{14}H_{10}O_2N_2$ (XXXIX.).

3 g Oxim, 6 g Essigsäure-anhydrid, 24 ccm Essigsäure bei 0° mit trockenem HCl-Gas gesättigt. Im Bombenrohr 3 Stdn. auf 170° erhitzt. Es entsteht gelbe Lösung, die beim Eindampfen auf dem Wasserbade 6-seitige Plättchen hinterläßt, die sich in warmer Salzsäure lösen und daraus als chlorhaltige Nadeln krystallisieren; nach Lösen der letzteren in verd. Natronlauge und Fällen mit Säure wird ein Niederschlag vom Schmp. 275—278° erhalten, der

sich als identisch mit dem nach F. Anderlini (l. c.) synthetisch gewonnenen »Phthalyl-*o*-phenylendiamin« (XLI.) erwies, dem allerdings nach J. Thiele und K. G. Falk (l. c.) die Konstitution einer 2-Phenyl-benzimidazol- Σ^2 -carbonsäure (XLII.) zukommt.

Schluß.

Die geschilderten Versuche haben in den meisten Fällen nicht ganz zweifelsfrei einen normalen Verlauf der Beckmannschen Umlagerung bei Oximen von *p*- und *o*-Chinonen ergeben. Die zu erwartende Ring-erweiterung dürfte am sichersten bei der Umlagerung des Anthrachinon-monoxims an der Verbindung XXXVI. festgestellt sein.

Das *p*-Benzochinon-monoxim ergab ein Produkt, dessen Eigenschaften eine volle Gewähr für die Konstitution eines 7-gliedrigen Ringes (XXIX.) nicht boten, wenn auch die Bildung desselben als sehr wahrscheinlich angesehen werden kann.

Das Umlagerungsprodukt des β -Naphthochinon-monoxims (β -Nitroso- α -naphthol) ließ die Frage offen, ob es den 7-gliedrigen Ring enthält oder ob unter Ringsprengung eine Cyan-carbonsäure entstanden ist.

Das α -Naphthochinon-oxim versagte vollständig, wie alle untersuchten Dioxime gegenüber den Umlagerungsversuchen.

Der Versuch, aus dem Umlagerungsprodukt des Anthrachinon-monoxims durch wiederholte Oximierung und Umlagerung einen 8-gliedrigen Ring mit 2 Stickstoffatomen aufzubauen, schien geglückt zu sein, wofür dieser 8-gliedrige Ring nicht, wie J. Thiele und K. G. Falk glaubhaft machen, als solcher unbeständig ist, und in die Konstitution einer Phenyl-benzimidazol-carbonsäure umschlägt.

Nicht nur der normale Verlauf der Beckmannschen Umlagerung, sondern auch die bei den Chinon-oximen vielfach beobachteten Abweichungen, Störungen und Unsicherheiten dürften Veranlassung zu weiteren Untersuchungen geben.

2. Erich Schmidt, Eberhard Geisler, Paul Arndt und Fritz Ihlow: Zur Kenntnis pflanzlicher Inkrusten. (III. Mitteilung.)

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Berlin.]

(Vorgetragen in d. Sitzung d. Deutschen Chemischen Gesellschaft am
10. Juli 1922; eingegangen am 6. November 1922.)

Im Jahre 1838 machte Payen die für die Pflanzenchemie wichtige Entdeckung, daß die pflanzlichen Zellmembranen aus Skelettsubstanzen und Inkrusten bestehen. Die Inkrusten des Holzes werden nach dem Vorschlage Decandolles als Lignin bezeichnet, und dieses aus dem Holz herauslösen, um Cellulose