

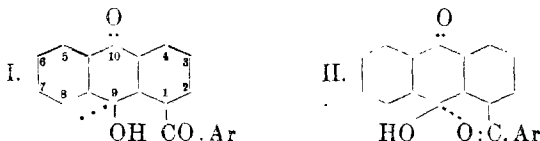
130. Roland Scholl: Über eine neue Klasse von freien organischen Radikalen (2. Mitteilung)¹⁾.

(Nach Versuchen mit Herbert Hähle.)

[Aus d. Organ.-chem. Institute d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 1. Februar 1923.)

Die von Schaarschmidt vor 7 Jahren aufgefundenen, von uns zuerst in reinem Zustande dargestellten violettblauen Reduktionsprodukte der 1-Benzoyl-anthrachinone, die Schaarschmidt als Pinakone angesprochen hat²⁾, sind von uns als Verbindungen von einfachem Molekulargewichte und als Vertreter einer neuen Klasse von freien organischen Radikalen erkannt worden. Aus eigenen Versuchen und den Beobachtungen Anderer hatten wir für die eigenartigen neuen Reduktionsprodukte die Struktur von 1-Benzoyl-9-oxanthronylen abgeleitet, entsprechend der Hydroketyl-Formel I. Aus der bemerkenswerten Beständigkeit der Verbindungen gegenüber Wasserstoff und Sauerstoff, sowie ihrem eigentümlichen Verhalten gegenüber alkalischem Hydrosulfid und gegen Brom war außerdem geschlossen worden, daß der Kohlenstoff in Stellung 9 mit dem Benzoyl-Carbonyl durch Nebervalenzen, entsprechend der innerkomplexen Formel II in Beziehung stünde:



1. Feinere Strukturfragen.

Die nächste Aufgabe war, die Beweisgrundlagen der ersten Mitteilung für die Radikalnatur der Hydroketylen zu ergänzen und neues Beobachtungsmaterial für die Beantwortung der feineren Strukturfragen herbeizuschaffen.

In der ersten Mitteilung hatten wir das Molekulargewicht des 1-*p*-Chlorbenzoyl-oxanthronyls in siedendem Nitro-benzol in Übereinstimmung mit dem Radikalgewicht gefunden. Nach Ermittlung der Löslichkeit des Oxanthronyls in kaltem Nitro-benzol durch Brom-Titrierung (1 Tl. Chlorbenzoyl-oxanthronyl löst sich in 417 Tln. Nitro benzol von 10—12°) haben wir nun, mit Rücksicht auf die geringen Depressionen von wenigen Hundertstel Graden durch Versuche von größter Genauigkeit unter Beachtung aller gebotenen Vorsichtsmaßregeln, das Molekulargewicht auch in gefrierendem Nitro-benzol bestimmt und auch hier in Übereinstimmung mit dem Radikalgewicht gefunden (gef. Mittelwert 330, ber. 348).

Das Hydroketyl besteht also auch bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung als einheitliches Radikal.

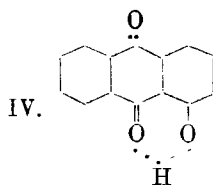
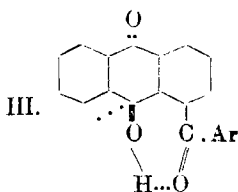
Schon in der ersten Mitteilung ist angedeutet worden, daß die dort vorgeschlagene innerkomplexe Formel II (siehe oben) die Eigenschaften des Radikals nicht vollkommen wiedergebe. Seine Unempfindlichkeit gegen siedendes Essigsäure-anhydrid, das beste Krystallisationsmittel für diesen

¹⁾ 1. Mitteilung: B. 54, 2376 [1921].

²⁾ B. 48, 831, 973, 1826 [1915], 49, 386 [1916].

Körper, und das Scheitern der Versuche, den Hydroketyl-Wasserstoff durch Natrium zu ersetzen, weisen auf eine große Festigkeit der Bindung des Wasserstoffes hin. Die Ursache kann nicht die gleiche sein wie bei dem gegen Essigsäure-anhydrid gleichfalls unempfindlichen und gegen Natrium sehr widerstandsfähigen Triphenyl-carbinol. Bei diesem ist die Affinität des Carbinol-Kohlenstoffs durch die 3 Phenyle so stark beansprucht, daß ihm für die Bindung des Sauerstoffs wenig mehr übrig bleibt. Umso fester ist daher die Bindung zwischen dem Hydroxyl-Sauerstoff und -Wasserstoff, $(C_6H_5)_3C-O-H$, was zur Folge hat, daß die direkte Ersetzbarkeit des letzteren durch Acetyl und durch Natrium sehr erschwert ist. Beim Oxanthronyl liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Der Carbinol-Kohlenstoff ist hier stark ungesättigt. Er wird also den Hydroxyl-Sauerstoff stark beanspruchen, so daß hier die Bindung zwischen Hydroxyl-Sauerstoff und -Wasserstoff nur lose sein kann, $>C \cdots O-H$. Wenn letzterer trotzdem mittels siedenden Essigsäure-anhydrids nicht durch Acetyl, mittels Lauge und alkoholischen Natriumäthylats nicht durch Natrium ersetzbar ist, obwohl dem Radikal nach Formel I und II phenolische Eigenschaften zukommen müßten, so gibt es dafür nur eine Erklärung, nämlich, daß der Wasserstoff durch Nebenvalenz-Bindung in einem innerkomplexen, d. h. durch Haupt- und Nebenvalenzen zusammengehaltenen Ring festgelegt ist. Für diese koordinative Bindung kann nicht der Chinon-Sauerstoff in Stellung 10, sondern nur der Benzoyl-carbonyl-Sauerstoff in Frage kommen, da anderenfalls nicht einzusehen wäre, warum nicht-benzoylierte und β -benzoylierte Anthrachinone keine Oxanthronyle geben. Aus der Grundformel I wird dadurch die Nebenvalenz-Ring-Formel III³⁾.

Nach dieser Formulierung treten die Oxanthronyle als innerkomplexe Molekülverbindungen mit Radikalnatur ein in die Reihe der zahlreichen gesättigten Molekülverbindungen von Phenolen mit Carbonyl-Verbindungen, insbesondere mit Ketonen⁴⁾. Als innerkomplexe Ketophenole wären sie in erster Linie zu vergleichen mit den α -hydroxylierten Anthrachinonen, aus deren Unfähigkeit zur Bildung von Pyridiniumsalzen Pfeiffer⁵⁾ die innerkomplexe Formel IV abgeleitet hat, die auch der von Dimroth⁶⁾ festgestellten Reaktionsträgheit gegen Essigsäure-anhydrid, so wie der längstbekanntesten, von Graebe festgestellten Tatsache entspricht, daß sie nicht oder nur schwer direkt alkylierbar sind.



³⁾ Die in der 1. Mitteilung (a. a. O., S. 2383 Fußnote 1) angedeutete Vermutung haben wir als zu kompliziert nicht weiter verfolgt.

⁴⁾ Zusammenstellung siehe bei Pfeiffer, Organ. Molekülverbindungen (Stuttgart 1922), S. 253, 254; Über Molekülverbindungen von Campher mit Phenolen siehe Kremann und Odelga, C. 1922, I 638.

⁵⁾ A. 398, 148 [1913].

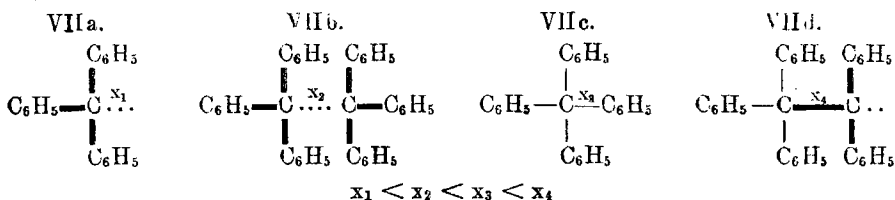
⁶⁾ B. 53, 481 [1920], 54, 3026 [1921].

1-Oxy-anthrachinone und 1-Benzoyl-oxanthronyle sind nichts anderes als »Pseudophenole« (Kryptophenole) von eigentlicher Konstitution.

Immerhin kann auch die Formel III nicht als vollkommen befriedigender Ausdruck der Tatsachen angesehen werden. Sie wird leicht zu der Vorstellung führen, daß die Kräfte, mit denen der den Komplexring schließende Wasserstoff an die beiden Carbonyl-Sauerstoffe gebunden ist, wesentlich voneinander verschieden seien. Daß dem nicht so sein kann, erkennt man am besten, wenn man die Betrachtung auf symmetrisch gebaute Verbindungen dieser Art, z. B. das Hydroketyl aus dem bekannten 1.2- oder *ang.* Phthalyl-anthrachinon⁷⁾ ausdehnt (V). In diesem Hydroketyl würden die Kräfte, mit denen der Wasserstoff an die beiden Sauerstoffe gebunden ist, vollkommen gleich sein müssen, da die 2 Sauerstoffatome sich in symmetrischer Lage befinden. Bei vorhandener Asymmetrie werden die fraglichen Kräfte nicht gleich stark sein können. Da aber nur Affinitätsbeträge von gleicher Größe sich gegeneinander absättigen können⁸⁾, wird der Unter-

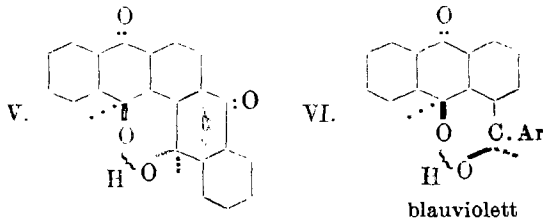
⁷⁾ Scholl und Neumann, B. 55, 124 [1922]; Fairbourne, Soc. 119, 1573 [1921].

⁸⁾ Der dieser Grundanschauung entgegengesetzten Auffassung von Schlenk, B. 55, 2291 [1922], können wir uns nicht anschließen. Schlenk schließt in seiner ausgezeichneten Arbeit über das Pentaphenyl-äthyl aus dem Vergleich dieses beständigen Radikals mit dem unbeständigen Triphenyl-methyl, daß die zweifellos starke Bindung zwischen den Äthyl-Kohlenstoffen durch kumulierte Wirkung eines schwachen Affinitätsbetrages von Seiten des Triphenyl-methyl-Restes und eines starken Affinitätsbetrages von Seiten des Diphenyl-methylen-Restes zustande komme, daß also bei einer (C-C)-Bindung die beiden Atome in Beziehung auf die Beteiligung ihrer bindenden Energien nicht gleichmäßig beansprucht sein müssen. Uns scheint kein Grund vorzuliegen gegen die Annahme, daß beim Zustandekommen der fraglichen Bindung im Pentaphenyl-äthyl von beiden Seiten derselbe Affinitätsbetrag angewendet werde. Der Affinitätsbetrag x_1 , mit dem sich der Triphenyl-methyl-Rest als Substituent oder Addend betätigt, ist nicht von konstanter, sondern von wechselnder Größe. Das zeigt der Vergleich des Hexaphenyl-äthans mit dem Tetraphenyl-methan. Im leicht dissoziierenden Hexaphenyl-äthan ist dieser Betrag (x_2) sehr klein, die Affinitätsbeanspruchung der Phenyle entsprechend groß und parallel mit deren Sättigungsgrad (VII b). In dem beständigen, bei 431° unzersetzt siedenden Tetraphenyl-methan dagegen ist der fragliche Affinitätsbetrag (x_3) sehr erheblich, wenn auch kleiner als der Betrag, mit dem jedes Phenyl im Hexaphenyl-äthan oder gar im freien Triphenyl-methyl (VII a) an Äthan- bzw. Methyl-Kohlenstoff gebunden ist; im Tetraphenyl-methan ist eben die Gesamtaffinität des Methan-Kohlenstoffs gleichmäßig auf die 4 Phenyle verteilt (VII c), deren jedes infolgedessen in geringerem Maße abgesättigt ist, als die Phenyle im Hexaphenyl-äthan bzw. im freien Triphenyl-methyl.



Da die starke Beanspruchung der Kohlenstoff-Affinität durch Phenyle nicht auf deren früher behauptete negative, sondern auf ihre ungesättigte Natur zurückzuführen ist, so ergibt sich, daß im Pentaphenyl-äthyl der im Vergleich

schied zwischen den Kräften, mit denen der Wasserstoff an die beiden Sauerstoffatome gebunden ist, um so geringer sein, je geringer der Unterschied in der Natur der 2 Carbonyl-Sauerstoffatome ist⁹⁾. Es empfiehlt sich daher, um falschen Vorstellungen vorzubeugen, die Formel III durch die Formel VI zu ersetzen, die ausdrücken soll, daß der Wasserstoff durch Kräfte von gleicher Art an die 2 Sauerstoffe gebunden ist, daß den Bindungen dieser Sauerstoffatome mit den benachbarten Kohlenstoffatomen dem Werte nach zwischen einfacher und doppelter Bindung liegende Affinitätsbeträge entsprechen, und daß diese organischen Radikale nicht ein 3-wertiges Kohlenstoffatom wie die Triaryl-methyle und Metall-ketyle, sondern zwei zusammen 7-wertige oder zwei sozusagen $3\frac{1}{2}$ -wertige Kohlenstoffatome enthalten.



2. Verhalten der Oxanthrone gegen Hydrosulfit, gegen freien Sauerstoff und andere Oxydationsmittel, sowie gegen Brom.

Die in der Formel VI zum Ausdruck gebrachte Auffassung über die Konstitution der Benzoyl-oxanthrone steht in guter Übereinstimmung mit dem Verhalten dieser Radikale gegen alkalisches Hydrosulfit, gegen freien Sauerstoff und andere Oxydationsmittel, sowie gegen Halogen.

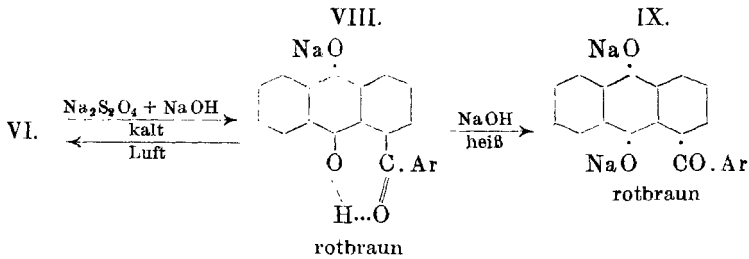
a) Verhalten gegen alkalisches Hydrosulfit.

Das schon in der ersten Mitteilung erörterte merkwürdige Verhalten des Chlorbenzoyl-oxanthrone gegen kaltes und heißes alkalisches Natriumhydrosulfit — Bildung erst des innerkomplexen (VIII), dann, in der Hitze,

mit einem Phenyl-Reste viel weniger gesättigte Diphenyl-methylen-Rest die Affinität des in Formel VII d links stehenden Athyl-Kohlenstoffs auch viel stärker beanspruchen muß als jedes der 3 Phenyle, also im Wettbewerbe mit den 3 Phenylen um die Affinität dieses Kohlenstoffs die Phenyle zurückdrängen wird, was durch die verschiedene Dicke der Bindestriche zum Ausdruck gebracht werden soll. An den somit relativ schwach gebundenen 3 Phenylen des Triphenyl-methyl-Restes im Pentaphenyl-äthyl werden größere Affinitätsreste verfügbar bleiben, als an denen des Tetraphenyl-methans und etwa auch des Hexaphenyl-äthans verfügbar sind, und man kann annehmen, daß diese die freie Radikalvalenz des Pentaphenyl-äthyls soweit absättigen, daß dieses im Gegensatz zum Triphenyl-methyl ein beständiges Gebilde wird. Notwendig ist diese Annahme aber nicht. Denn auch ohnedem müssen nach dem Gesagten die durch die 3 dicken Bindestriche (VII d) wiedergegebenen Bindungen des Pentaphenyl-äthyls zusammen einen größeren Affinitätswert haben als die durch die 3 dicken Bindestriche (VII a) wiedergegebenen Bindungen des freien Triphenyl-methyls.

⁹⁾ Bei den 1-Benzoyl-oxanthylen wird die Haftfestigkeit des Wasserstoffs am Sauerstoff des Chinon-Carbonyls größer sein als an dem des Chlor-benzoyl-Carbonyls.

des »offenen« Chlorbenzoyl-anthrahydrochinons (IX) — stellt sich mit der neuen Formel VI folgendermaßen dar:



Das Oxanthranyl (VI) hat beim Übergang in das Reduktionsprodukt VIII die Radikalnatur eingebüßt, die Bindungsverhältnisse im innerkomplexen Ring haben sich infolge dessen von Grund aus geändert. Das Reduktionsprodukt VIII ist ein Abkömmling des Anthrahydrochinons und bildet an der Luft das Oxanthranyl zurück, — ein Abkömmling des Anthrahydrochinons, in dem aus leicht ersichtlichen Gründen die Bindung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff des Hydroxyls fester sein muß als die entsprechende Bindung im Oxanthranyl, und infolgedessen die koordinative Bindung des Hydroxyl-Wasserstoffs an den Sauerstoff des Benzoyl-Carbonyls nur relativ locker sein kann, etwa von derselben Art wie in den gewöhnlichen Molekülverbindungen von Phenolen mit Ketonen, so daß es in viel höherem Maße dem 1-Oxy-anthraquinon vergleichbar ist als das Oxanthranyl (vergl. III und IV). Schon durch warme Natronlauge wird daher die koordinative Bindung und damit der innerkomplexe Ring gelöst unter Bildung des »offenen« 1-Benzoyl-anthrahydrochinons (IX), das in alkalischer Lösung an der Luft kein Oxanthranyl mehr zurück bildet, sondern Chlorbenzoyl-anthraquinon.

b) Verhalten gegen freien Sauerstoff.

Gewöhnlicher Sauerstoff wirkt auf Chlorbenzoyl-oxanthranyl in Nitrobenzol im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur nach 4 Stdn. nicht merkbar, bei erhöhter Temperatur nur langsam ein, bei Tageslicht wirkt er auch bei gewöhnlicher Temperatur, aber das Oxanthranyl verschwindet hierbei nur mit etwa der doppelten Geschwindigkeit wie bei Belichtung unter sauerstoff-freiem Kohlendioxyd. In jedem Fall ist die Reaktionsfähigkeit gegen Sauerstoff im Vergleich mit der der bekannten Radikale mit zweifellos 3-wertigem Kohlenstoff nur gering.

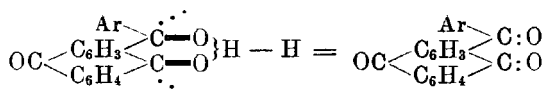
Im Dunkeln: 20 ccm nitrobenzolische Oxanthranyl-Lösung verbrauchten unmittelbar nach der Zubereitung 4.70 ccm nitrobenzolisches Brom. Nach 4-stündigem Schütteln bei Zimmertemperatur im Dunkeln, einmal mit Kohlendioxyd, das andere Mal mit Sauerstoff, war der Verbrauch in beiden Fällen unverändert geblieben¹⁰). Nach 4-stündigem Schütteln bei 70 bis 80° im dunkeln Schüttelschrank war der Verbrauch an nitrobenzolischem Brom bei dem Versuche mit Kohlendioxyd 4.50 ccm, entsprechend einer Abnahme des Oxanthranyls um 4.3%, bei dem Versuche mit Sauerstoff 4.40 ccm, entsprechend einer Abnahme um 6.4%, wobei der höhere Verbrauch mit Sauerstoff (2.1%) zum Teil auf eine etwas höhere

¹⁰) Auch bei Verwendung von Osmium als Katalysator (Willstätter, Sonnenfeld, B. 46, 2952 [1913]) werden die Lösungen im Dunkeln selbst bei tagelangem Schütteln mit Sauerstoff nicht entfärbt.

Durchschnittstemperatur zwischen den Grenzen von 70 und 80° zurückgeführt werden kann.

Bei Belichtung: 2 vollkommen gleiche, 100-ccm-Erlenmeyer-Kolben wurden mit je 20 ccm derselben (annähernd kaltgesättigten) nitrobenzolisches Oxanthranyl-Lösung, von der 20 ccm unmittelbar nach der Bereitung 5.20 ccm nitrobenzolisches Brom verbrauchten, der eine Kolben mit trockenem Sauerstoff, der andere mit trockenem Kohlendioxyd gefüllt, am Fenster auf derselben Maschine im zerstreuten Tageslicht Mitte August bei trübem Wetter geschüttelt und über Nacht im Schranke aufbewahrt. Nach 22-stündigem Schütteln war die Lösung in dem mit Sauerstoff gefüllten Kolben entfärbt. Die Lösung in dem mit Kohlendioxyd gefüllten Kolben war nach 22 Stdn. noch violett und verbrauchte zur Entfärbung noch 2.50 ccm derselben Brom-Lösung wie oben, war also im Oxanthranyl-Gehalte auf rund die Hälfte zurückgegangen.

Die geringe Empfindlichkeit der Benzoyl-oxanthranyl-Lösungen gegen Sauerstoff ist zweifellos eine Folge der Verteilung der freien Radikal-Affinität auf 2 Kohlenstoffatome gemäß Formel VI. Da wir zudem niemals Andeutungen für die Entstehung superoxydischer Produkte haben wahrnehmen können, sind wir der Meinung, daß es sich in erster Linie nicht um einen Oxydationsvorgang handelt. Die zahlenmäßig nur wenig verschiedenen Rückgänge im Oxanthranyl-Gehalt bei Anwesenheit und Abwesenheit von Sauerstoff sind vielmehr im wesentlichen gleiche Vorgänge. Die Grundreaktion ist in beiden Fällen die Dehydrierung des Benzoyl-oxanthranyls zu Benzoyl-anthrachinon:



Unter Kohlendioxyd treten das Oxanthranyl selbst und daneben vielleicht das als Lösungsmittel verwendete Nitro-benzol als Wasserstoff-Acceptoren auf. Unter Sauerstoff gesellen sich dieser und das primär entstehende Hydroperoxyd, das in keinem Stadium der Reaktion nachgewiesen werden konnte, als Wasserstoff-Acceptoren hinzu und gehen in Wasser über.

Die Vorgänge verlaufen also nach dem von Wieland¹¹⁾ aufgestellten und wohlbegründeten Prinzip der Dehydrierung für die Umwandlung hydroxylhaltiger organischer Stoffe in ihre höheren Oxydationsstufen. Die naheliegende Annahme, daß das Oxanthranyl, soweit es als Wasserstoff-Acceptor auftritt, in das entsprechende Anthrahydrochinon übergehe, wird durch die Erfolglosigkeit unserer Versuche, alkalilösliche Reduktionsprodukte nachzuweisen, hinfällig. Wahrscheinlich wird es zu Aryl-anthrachinonyl-carbinol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{OH})\text{Ar}$ reduziert (vergl. 2d, Verhalten gegen Sulfomonopersäure), doch muß die Entscheidung dieser Frage weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

In Übereinstimmung mit der geringen Reaktionsfähigkeit des Oxanthranyls gegen freien Sauerstoff stehen die Unempfindlichkeit gegen Stickoxyd und die ihm fehlende Neigung zur Dimerisation.

Von besonderem Interesse als Prüfstein auf die neue Formel VI ist das

Verhalten des Oxanthranyls gegen sauerstoff-abgebende bzw. hydroxylierende Mittel und gegen Brom.

Auf Farblosigkeit titriert, verbraucht Chlorbenzoyl-oxanthranyl auf 1 Mol. mit Sulfomonopersäure 1 Hydroxyl, mit Chromsäure 1 At.

¹¹⁾ B. 55, 3639 [1922].

Sauerstoff, mit Übermangansäure oder mit Brom 3 Hydroxyle bzw. 3 At. Brom, also aus den verschiedenen Reagenzien steigende Äquivalente von 1—3. Es verhält sich also gegen Sulfo-monopersäure wie ein 1-wertiges, gegen Übermangansäure und Brom wie ein 3-wertiges Radikal, gegen Chromsäure dagegen wie eine Verbindung mit normaler oder gerader Zahl von Hauptvalenzen.

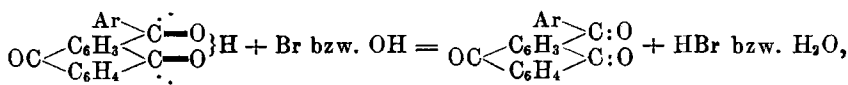
c) Verhalten gegen Brom und Übermangansäure.

Wir haben das primäre Einwirkungsprodukt von Brom durch Eintragen von festem Oxanthronyl in überschüssiges Brom, wenn auch noch nicht in ganz reinem Zustande isoliert. Es hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{11}O_3ClBr_2$, unterscheidet sich also vom Chlorbenzoyl-oxanthronyl $C_{21}H_{12}O_3Cl$ durch den Mehrgehalt von 2 At. Brom und den Mindergehalt von 1 At. Wasserstoff. Bei der Reaktion entweicht Bromwasserstoff. Mit Wasser oder Eisessig erhitzt, gibt das Produkt Brom ab und geht über in Chlorbenzoyl-anthrachinon.

Das Einwirkungsprodukt von Übermangansäure wurde noch nicht isoliert. Nach dem Titrieren mit Übermangansäure auf Farblosigkeit erhält man nach Zusatz von Jodkalium beim Übertreiben des als Lösungsmittel benutzten Nitrobenzols mit Wasserdampf freies Jod und auch hier Chlorbenzoyl-anthrachinon. Das Produkt zeigt also dabei dasselbe Verhalten wie etwa Benzopersäure¹²⁾.

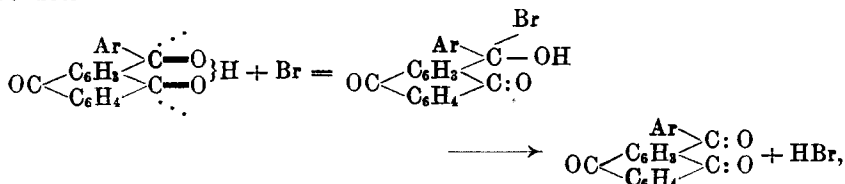
Daß die 3 At. Brom bzw. die 3 Hydroxyle aus der Übermangansäure gleichzeitig eingreifen, ist unwahrscheinlich, weil wir dann eine wenigstens tetramolekulare Reaktion vor uns hätten. Der Eingriff erfolgt höchstwahrscheinlich in verschiedenen Phasen.

Daß in erster Phase 1 Brom bzw. 1 Hydroxyl mit dem Hydroketyl-Wasserstoff reagiert unter Bildung von Bromwasserstoff bzw. Wasser, ist gleichfalls unwahrscheinlich, weil dann infolge der Zerstörung des innerkomplexen Ringes die gesättigte Gruppierung des Chlorbenzoyl-anthrachinons hergestellt werden müßte:



und nicht einzusehen wäre, warum noch ein zweites und drittes Brom bzw. Hydroxyl aufgenommen wird.

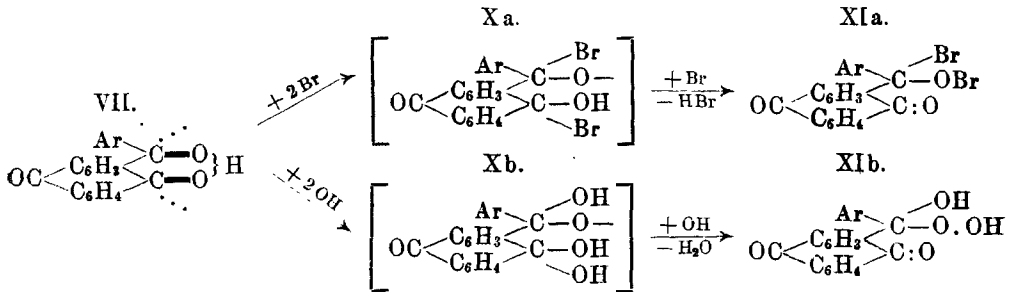
Ebenso unwahrscheinlich ist, daß in erster Phase 1 Brom bzw. 1 Hydroxyl an eins der Radikal-Kohlenstoffatome tritt. Denn auch in diesem Falle würde der Hydroketyl-Ring unter Bildung von Körpern der Anthrachinon-Stufe gelöst, z. B. mit Brom:



und wieder wäre nicht einzusehen, warum ein zweites und drittes Brom bzw. Hydroxyl reagieren.

¹²⁾ v. Baeyer und Villiger, B. 33, 858 [1900].

Bleibt also nur die Annahme, daß in erster Phase zwei At. Brom bzw. zwei Hydroxyle gleichzeitig an die obwohl nicht unmittelbar verbundenen beiden Radikal-Kohlenstoffatome treten, wie bei Additionen an den Enden eines konjugierten Systems. Die Radikal-Kohlenstoffe werden dadurch gesättigt, die von ihnen vorher stark beanspruchten Sauerstoffe werden entlastet und können nun nach der anderen Seite eine volle Hauptvalenz entwickeln, die durch den Hydroketyl-Wasserstoff nicht an beiden zugleich abgesättigt werden kann. Das eine — angenommen das am Kohlenstoff 9 — wird den Wasserstoff ganz an sich ziehen, wodurch der innerkomplexe Ring geöffnet wird, und das dritte Brom bzw. Hydroxyl tritt an das nun unabgesättigte Sauerstoffatom des entstandenen hypothetischen Radikals Xa bzw. Xb.



Das Produkt der Brom-Titrierung (XIa) ist nach vorstehender Betrachtung das gleiche Bromcarbinol-hypobromit wie nach dem in der ersten Mitteilung (a. a. O., S. 2385) angenommenen Reaktionsverlaufe. Das Produkt der Permanganat-Titrierung ist ein Derivat des hypothetischen Oxymethylhydroperoxyds und vergleichbar dem Chloralhydroperoxyd von v. Baeyer und Villiger¹³⁾.

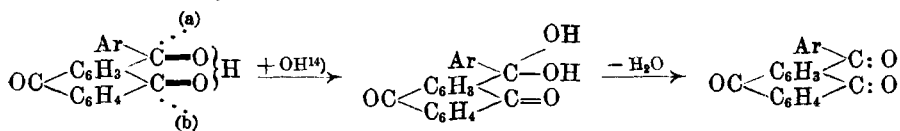
Nach vorstehender Auffassung des Reaktionsverlaufes ist also nicht der Hydroketyl-Wasserstoff, sondern sind die Radikal-Kohlenstoffatome der Oxanthyryle die ersten Angriffspunkte der Reagenzien. Dieses Reaktionsprinzip und die vorher erörterte, durch Belichtung angeregte Dehydrierung scheinen in einem gewissen Gegensatze zueinander zu stehen. In Wirklichkeit sind aber beide Reaktionsweisen auf dieselbe Ursache zurückzuführen. Denn auch bei der Dehydrierung ist die treibende Kraft in den Radikal-Kohlenstoffatomen zu suchen. Indem diese bestrebt sind, sich an den beiden Sauerstoffatomen des Hydroketyl-Ringes möglichst abzusättigen, wird korrelativ dazu der die Sauerstoffatome verbindende Hydroketyl-Wasserstoff in bestimmten Phasen der intramolekularen Atombewegung abgestoßen.

d) Verhalten gegen Sulfomonopersäure.

Sulfomonopersäure gibt an 1 Mol. Oxanthyryl 1 Hydroxyl ab. Auch hierbei ist in den Radikal-Kohlenstoffatomen der Angriffspunkt zu suchen. Aber es wird in Folge der, verglichen mit Brom und Übermangansäure, sehr langsam verlaufenden Reaktion nur das eine, weniger gesättigte der beiden Radikal-Kohlenstoffatome hydroxyliert, dadurch auch hier der Hydroketyl-

¹³⁾ B. 33, 2482 [1900].

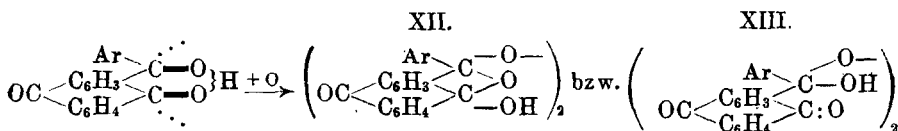
Ring geöffnet, und das primär entstandene Keton-hydrat zu Chlorbenzoyl-anthrachinon anhydriert.



Die Chinon-carbonyl-Kohlenstoffatome im 1-Aroyl-anthrachinon und die entsprechenden Kohlenstoffatome im Aroyl-oxanthronyl halten wir in Folge teilweiser gegenseitiger Absättigung für weniger ungesättigt als das Kohlenstoffatom des Aroyl-carbonyls. Von den beiden Radikal-Kohlenstoffatomen a und b des Aroyl-oxanthronyls wird also gemäß der obenstehenden Formulierung das des Aroyl-carbonyls (a) leichter addieren, was der oben unter 2b schon benutzten und in einer späteren (3.) Mitteilung begründeten Annahme entspricht, daß bei der photochemischen Disproportionierung des Aroyl-oxanthronyls neben Aroyl-anthrachinon Aroyl-anthrachinonyl-carbinol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{Ar}$ entsteht.

e) Verhalten gegen Chromsäure.

Bei der Titration des Chlorbenzoyl-oxanthronyls mit Chromsäure werden, wie erwähnt, 2 Äquivalente, d. h. auf 1 Mol. Oxanthronyl 1 At. Sauerstoff verbraucht. Daß die Chromsäure den Hydroketyl-Wasserstoff angreift, ist schon deshalb unwahrscheinlich, weil das zur Bildung von Hydroperoxyd hätte führen und den Verbrauch an Chromsäure auf 3 Äq. hätte steigern müssen. Da die Titration mit Chromsäure wie mit Brom und Übermangansäure und im Gegensatz zu der mit Sulfomonopersäure mit großer Geschwindigkeit verläuft, ist die einfachste Annahme, daß auch der Sauerstoff der Chromsäure, wie dort die zwei ersten Äq. Brom und Hydroxyl, an die beiden Radikal-Kohlenstoffatome geht, wobei er diese zum Hydrofuran-Ring (in Formel XII) verbindet und dadurch den Hydroketyl-Ring öffnet. Ein 3. Äq. Sauerstoff, das zu einem offenen Ozonide führen würde, wird aber nicht aufgenommen. Das hypothetische Hydrofuran-Radikal mit 1-wertigem Sauerstoff geht vielmehr in ein superoxydisches Dimeres über (XIII) wie das 1-wertige Ion KSO_4' bei der Entladung in Persulfat. Würde der Sauerstoff dagegen nur von dem weniger gesättigten Radikal-Kohlenstoff aufgenommen, wie das Hydroxyl der Sulfomonopersäure, dann entstünde, gleichfalls unter Öffnung des Hydroketyl-Rings und Dimerisation eine dem Dibenzal-peroxyhydrat¹⁵⁾ vergleichbare Verbindung der Formel XIII.



Derartige superoxydische Produkte haben wir allerdings bisher nicht fassen können, auch kein Hydroperoxyd¹⁶⁾. Saure Produkte treten nur

¹⁴⁾ Wir ziehen diese Formulierung mit OH der Formulierung mit 1 Äq. Sauerstoff der Einfachheit halber vor, ohne uns in dieser nebensächlichen Frage festlegen zu wollen.

¹⁵⁾ Nef, A. 298, 292 [1897].

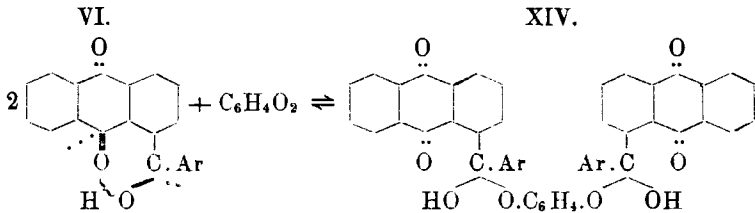
¹⁶⁾ Auch bei der Wasserzerersetzung von Ozoniden ist Hydroperoxyd bisweilen nicht nachzuweisen. Harries, A. 343, 318 [1905].

spurenweise auf. Dagegen ist in allen Fällen Chlorbenzoyl-anthrachinon in erheblicher Menge nachzuweisen und leicht in reinem Zustande isolierbar, womit beide Annahmen über den inneren Verlauf der Reaktion verträglich sind, wenn man sich erinnert, wie leicht schon Triphenylmethyl-peroxyd trotz der ungewöhnlich festen Sauerstoff-Bindung in Triphenyl-carbinol übergeht¹⁷⁾. Unsere Reaktion bedarf noch der näheren Aufklärung.

Wir haben sowohl Oxanthranyl in konz. Schwefelsäure mit Chromsäure in konz. Schwefelsäure als auch Oxanthranyl in Nitro-benzol mit Chromsäure in Eisessig titriert und in beiden Fällen dasselbe Resultat erhalten. Das im ersten Falle in Lösung befindliche smaragdgrüne Oxanthranyl-sulfat ist also unwesentlich für den Verlauf der Reaktion. Gleiches darf für die Titration mit Sulfomonopersäure angenommen werden, die nur in konz. Schwefelsäure ausgeführt werden konnte. Die Versuche waren uns aber Veranlassung, das schon von Schaarschmidt, wenn auch nicht rein erhaltene smaragdgrüne Chlorbenzoyl-oxanthranyl-sulfat auf seine Zusammensetzung zu prüfen. Wir haben es nach der Methode von v. Baeyer und Villiger¹⁸⁾ mit Chloral gereinigt und analysiert. Es enthält auf 1 Mol. Oxanthranyl 2 Mol. Schwefelsäure. Die Rückbildung von Oxanthranyl durch wasserfreien Alkohol schließt die Annahme eines Ester-schwefelsäure-sulfates aus. Wahrscheinlich handelt es sich um ein halochromes Oxonium-»dimolsulfat«, $>CO... (H_2SO_4)_2$.

3. Verhalten gegen Benzochinon.

p-Chlorbenzoyl-oxanthranyl gibt mit *p*-Benzochinon ein dem aus Triphenyl-methyl und Chinon entstehenden Hydrochinon-bis-triphenylmethyläther vergleichbares, fast farbloses Additionsprodukt, das 1 Mol. Chinon auf 2 Mol. Oxanthranyl enthält. Die einfachste Annahme ist wieder, daß sich das Chinon an das weniger gesättigte Radikal-Kohlenstoffatom addiert wie das Hydroxyl der Sulfomonopersäure, mit der es auch die geringe Reaktionsgeschwindigkeit teilt.



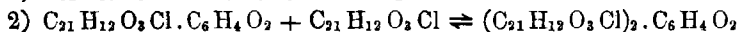
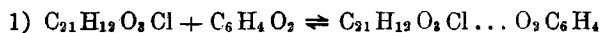
Der Hydrochinon-bis-[chlorbenzoyl-oxanthronyl]-äther (XIV) beginnt bei etwa 100° zu dissoziieren. Das Produkt wird blauviolett und zeigt bei 130—140° die tief blauviolette Eigenfarbe des Oxanthranyls, während *p*-Benzochinon absublimiert, ein Vorgang, der in Kohlendioxyd im Dunkeln quantitativ verläuft. In Lösungen beginnt die Dissoziation schon bei gewöhnlicher Temperatur, so daß diese die Farbe ganz verdünnter Oxanthranyl-Lösungen annehmen.

Die Versuchsergebnisse weisen darauf hin, daß die Addition von Chinon in 2 Stufen erfolgt, deren erste (Bildung einer Molekülverbindung aus je

¹⁷⁾ Nach Gomberg, B. 33, 3157 [1900], beim Lösen in konz. Schwefelsäure und Fällen mit Wasser zu etwa 80%.

¹⁸⁾ B. 38, 1156 [1905].

1 Mol. Chinon und Oxanthronyl) sich langsam, deren zweite (Aufnahme der zweiten Mol. Oxanthronyl unter Bildung des Hydrochinonäthers) sich rasch abspielt,



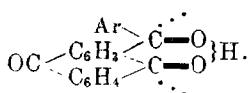
und daß der fertige Äther beim kurzen Erhitzen in Eisessig (oder anderen nicht zu hochsiedenden Mitteln) in der Hauptsache nur halbseitig nach Gleichung 2 mit rasch sich einstellendem Gleichgewicht dissoziiert und beim Abkühlen rasch wieder in der ursprünglichen Konzentration zurückgebildet wird.

4. Allgemeine Charakteristik der Oxanthrone.

Die Benzoyl-oxanthrone bilden eine bisher ohne Analogie dastehende Klasse von stickstoff-freien organischen Radikalen. Sie unterscheiden sich von den Triaryl-methylen und Metallketylen durch die geringe Empfindlichkeit gegen freien Sauerstoff, die sie dem Dehydro-oxybinaphthylenoxyd von Pummerer und den Phenanthroxylen von St. Goldschmidt vergleichbar macht, vor allem aber durch die Eigenschaft, bei der Titration auf Farblosigkeit mit Brom 3 At. Brom, mit Übermangansäure 3 Hydroxyle zu verbrauchen. Sie verhalten sich also hierbei wie 3-wertige Radikale. Es ist allerdings eine Scheinwertigkeit, denn von den 3 Äq. Brom und Hydroxyl werden nur 2 festgehalten, das dritte nimmt den Hydroketyl-Wasserstoff in einer zweiten Reaktionsphase als Bromwasserstoff bzw. Wasser heraus, so daß endgültig nur 1 Valenz abgesättigt worden ist. In Wirklichkeit sind es demnach 1-wertige Radikale. Das kommt unmittelbar zum Ausdruck bei der Titration mit Sulfomonopersäure, wobei nur 1 Hydroxyl verbraucht wird. Allerdings nimmt auch dieses den Hydroketyl-Wasserstoff indirekt als Wasser heraus, so daß hier im Endprodukt 1 Valenz weniger abgesättigt ist als im Chlorbenzoyl-oxanthronyl. Beiderlei Vorgänge sind aber kennzeichnend für 1-wertige Radikale.

Gegenüber Chromsäure verhalten sich die Oxanthrone scheinbar als 2-wertige Radikale, wahrscheinlich infolge der Bildung superoxydischer Reaktionsprodukte.

Die Benzoyl-oxanthrone sind aber einwertige Radikale von besonderer Art. Sie enthalten die nebenstehende charakteristische Atomgruppierung. Der



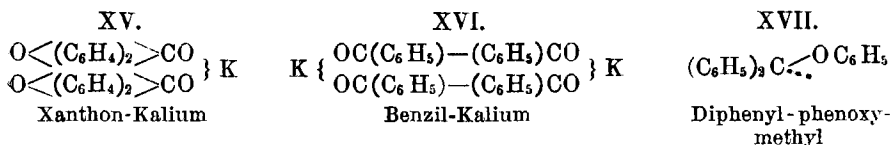
Wasserstoff schließt nach dieser Formulierung einen innerkomplexen, 7-gliedrigen Ring und verteilt seine Affinität auf die beiden Sauerstoffatome, so daß diese die beiden Radikal-Kohlenstoffatome mit einer zwischen der von Carbonyl-Sauerstoffen und gewöhnlichen Hydroxyl-Sauerstoffen liegenden Kraft beanspruchen. Die der freien Radikal-Valenz entsprechende Affinität ist also nicht auf ein 3-wertiges Kohlenstoffatom konzentriert, wie in den Triaryl-methylen oder den einfachen Metall-ketylen, sondern auf 2 Kohlenstoffatome, im allgemeinen ungleichmäßig, verteilt. Die Benzoyl-oxanthrone enthalten danach zwei zusammen 7-wertige oder zwei sozusagen $3\frac{1}{2}$ -wertige Kohlenstoffatome, wobei dieser Zahl nur eine systematische, keine exakte Bedeutung beigemessen werden soll.

Die Bezeichnung » $3\frac{1}{2}$ -wertig« entspricht der üblichen Bedeutung des Begriffes Wertigkeit nicht, wonach wir die Valenz oder Wertigkeit nur abhängig

sein lassen von der Zahl, nicht aber vom Affinitätswerte der von uns benutzten Bindestriche. Die neue Entwicklung der Struktur- und Koordinations-Lehre hat aber gezeigt, daß die durch einfache Valenzstriche ausgedrückten Atombindungen sehr verschiedene Affinitätswerte haben können. In diesem Sinne soll » $3\frac{1}{2}$ -wertig« so verstanden werden, daß die an jedem der 2 Radikal-Kohlenstoffe abgesättigten 3 Valenzen dem Affinitätswerte nach etwa $3\frac{1}{2}$ -mal dem Affinitätswerte eines Wasserstoffatoms gleichzusetzen sind. Die Verteilung der freien Valenz auf die beiden Radikal-Kohlenstoffatome im Verein mit der komplexen Bindung des Wasserstoffs ist die Ursache des eigentümlichen Verhaltens dieser Radikale, ihrer scheinbaren Dreiwertigkeit und ihrer geringen Empfindlichkeit für freien Sauerstoff.

In qualitativer Hinsicht ähneln die Benzoyl-oxanthyryle dem gegen Brom und Permanganat äußerst empfindlichen, gegen freien Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur unempfindlichen Äthylen, in quantitativer Hinsicht sind sie aber vom Äthylen und von den Olefinen überhaupt grundverschieden.

Formell sind die Benzoyl-oxanthyryle den Schlenkschen Metallketylen aus Chromon, Xanthon und Benzochinon¹⁹⁾ mit 1 Kalium auf 2 Carbonyle nach der Pfeifferschen Formulierung²⁰⁾ (XV), die man auch auf das von Staudinger²¹⁾ chinhydron-artig formulierte blaue cyclische Benzilkalium und andere ähnliche Metallketylen anwenden kann (XVI), vergleichbar



und danach als innerkomplexe Hydroketylen zu bezeichnen, in den Eigenschaften aber sind sie auch von diesen, äußerst wasserempfindlichen Metallketylen grundverschieden. Auch die weniger wasserempfindlichen, weil vielleicht gleichfalls innerkomplexen, Hantzschschen Metallketylen²²⁾ aus Alloxantin, Hydrindantin und Isatyd stehen den Schlenkschen Metallketylen viel näher als den Oxanthyrylen. Ein Hydroketylphenyläther liegt vor in dem von Wieland²³⁾ als Dissoziationsprodukt des Tetraphenyl-diphenoxyäthans angenommenen, unbeständigen, weil nicht durch innere Komplexbindung in seiner Radikalnatur gefestigten, Diphenylphenoxymethyl (XVII).

Von den »echten« Carbonsäuren nach der Hantzschschen Auffassung, $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{H}$, unterscheiden sich die Oxanthyryle durch ihre Radikalnatur, was vor allem in der Haftfestigkeit und nicht-ionogenen Bindung des Wasserstoffs zum Ausdruck kommt.

¹⁹⁾ Schlenk und Thal, B. 46, 2818 [1913].

²⁰⁾ Organ. Molekülverbindungen (Stuttgart 1922) S. 66.

²¹⁾ Helv. 5, 703 [1922] (C. 1923, I 421).

²²⁾ B. 54, 1274 [1921]. ²³⁾ B. 44, 2551 [1911].

²⁴⁾ B. 48, 973 [1915]; 49, 391 [1916].

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des 1-*p*-Chlorbenzoyl-9-oxanthronyls (VI).

a) Aus 1-*p*-Chlorbenzoyl-anthrachinon nach Schaarschmidt²⁴⁾ mit Aluminiumbronze und konz. Schwefelsäure.

Die wiederholte Beschreibung dieses Weges hat gezeigt, daß man nur bei Anwendung von ganz reinem 1-*p*-Chlorbenzoyl-anthrachinon befriedigende Resultate erzielt. Die Krystallblättchen des reinen Ketons zeigen nicht mehr abgerundete, sondern scharfe Ecken und den von Schaarschmidt angegebenen Schmelzpunkt. Von den von Schaarschmidt für die Reduktion gegebenen zwei Vorschriften (a. a. O.) fanden wir für Reinheit und Ausbeute die erste geeigneter, reduzierten unter 2- bis 3-stündigem Turbinieren bei 15—20°, erwärmten dann einige Minuten auf 30—35° und ließen das Sulfat bei 0° auskrystallisieren. Die Trennung von der Mutterlauge soll dann möglichst rasch geschehen.

Das grüne Sulfat wurde durch vorsichtiges Eintragen in Eiswasser zer setzt und das ausgeschiedene fein disperse, violettblaue Oxanthronyl, damit es die Hartfilter-Poren nicht ganz unwegsam macht, durch nur schwaches Saugen, nötigenfalls auch durch Dekantieren von der Flüssigkeit getrennt. Zum Säurefrei-waschen benützten wir lauwarms Wasser. Heißes erhöht die Dispersität und wirkt dadurch verstopfend auf das Filter. An trockenem zum Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid oder Pyridin oder Nitrobenzol gut geeignetem Oxanthronyl aus krystallisiertem reinen Sulfat erhielten wir so, auf das Ausgangs-Keton berechnet, bis zu 50%, an reinem umkrystallisierten Oxanthronyl etwa 35% der Theorie.

Grünstichiger Ton beim Lösen des Oxanthronyls in Essigsäure-anhydrid deutet auf noch vorhandene Spuren von Schwefelsäure hin. Man macht sie durch Spuren von Natriumacetat unwirksam, wobei dann sofort die rein rotviolette Lösungsfarbe erscheint.

Beim Fahren nach neuen Bildungsweisen haben wir gefunden, daß die Oxanthronyle aus den Anthrachinonen auch nach folgenden, für die Darstellung allerdings nicht geeigneten Verfahren entstehen.

b) Mit Zinnchlorür in Eisessig.

Während die fast farblose Lösung von 1-Chlorbenzoyl-anthrachinon in siedendem Alkohol durch Zinnchlorür auch bei Anwesenheit von Salzsäure kein Oxanthronyl gibt, in siedender Ameisensäure nur ganz langsam hellblau wird, färbt sich die Lösung in siedendem Eisessig durch Zinnchlorür schon nach 5 Min. tiefblau. Nach 1-stündigem Sieden unter Rückfluß im Dunkeln tritt keine Vertiefung der Farbe mehr ein, beim Eingießen in Wasser entsteht ein rein blauer Niederschlag, aber so stark mit anderen Produkten vermenget, daß sich die Aufarbeitung nicht verlohnt.

Gibt man zu einer heißen Eisessig-Lösung von Chlorbenzoyl-anthrachinon im Reagensrohr Zinnchlorür und dann 1 Tropfen Salzsäure, so wird sie sofort rein dunkelblau. Bei fortgesetztem Kochen oder längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur (im Dunkeln) tritt aber Wiederaufhellung ein, um so rascher, je mehr Salzsäure zugesetzt war. Mit mehreren Tropfen konz. Salzsäure wird die blaue Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch grün (Oxoniumsalz). Andererseits tritt mit der auf das Zinnchlorür berechneten Menge Salzsäure die Bläuung nur wenig

rascher ein als ohne Salzsäure. Nimmt man statt Eisessig die stärkere Monochlor-essigsäure, so wird die Lösung mit Zinnchlorür beim Erhitzen sofort grün (Oxoniumsalz).

Zur Darstellung von Oxanthronyl in Substanz sind auch diese Vorgänge nicht geeignet.

c) Mit Eisenvitriol in Eisessig und Salzsäure.

Die siedende Eisessig-Lösung des Chlorbenzoyl-anthrachinons ändert bei Zugabe von Eisenvitriol ihre Farbe nicht. 1 Tropfen Salzsäure läßt aber die siedende Lösung sofort tiefblau werden von gebildetem Oxanthronyl. Eingießen in Wasser erzeugt aber auch hier nur einen hellblauen, zur Aufarbeitung nicht geeigneten Niederschlag.

Molekulargewicht in kaltem Nitro-benzol.

Angewandt wurde reinstes, wasserfreies und vor jedem Versuche durch kurzes Sieden im Beckmannschen Apparate wieder wasserfrei gemachtes Nitro-benzol, destillierend innerhalb von 0.2°. Die Löslichkeit des Chlorbenzoyl-oxanthronyls in Nitro-benzol wurde bei 10–12° durch 8-stündiges Schütteln von feinstgepulvertem Oxanthronyl im Überschuß mit Nitro-benzol unter Kohlendioxyd im Dunkeln²⁵⁾ und Titration des Filtrates mit nitrobenzolischem Brom ermittelt. 417 Tle. Nitro-benzol lösen danach bei 10–12° 1 Teil Chlorbenzoyl-oxanthronyl, oder 100 Tle. Nitro-benzol 0.24 Tle. Oxanthronyl.

Infolge dieser geringen Löslichkeit und des hohen Molekulargewichts betrug die Gefrierpunkts-Erniedrigung nur etwa 0.03°. Die Versuche wurden daher mit größter Genauigkeit und wegen der Lichtempfindlichkeit der Substanz unter Abblendung des Tageslichtes ausgeführt. Zur Erhöhung der Lösungsgeschwindigkeit wurde das Oxanthronyl durch Ausfällen aus pyridinischer Lösung mit Wasser amorph gemacht, im Dunkeln erst im Vakuum über Phosphorperoxyd, dann im trocknen Kohlendioxyd-Strom bei 90–100° (es erlitt dabei in 3 Stdn. eine weitere Gewichtsabnahme von 1%) auf konstantes Gewicht gebracht. Das Auflösen in Nitro-benzol im Beckmannschen Apparat wurde durch 10 Min. langes Erwärmen auf 50–75° bewerkstelligt, nachdem an reinem Nitro-benzol festgestellt worden war, daß keine die Genauigkeit der Bestimmungen irgendwie beeinträchtigenden Unterschiede im Erstarrungspunkte zu beobachten sind, ob man es vor der Bestimmung kurz auf 100° erwärmt hat oder nicht. Wegen der erheblichen Löslichkeit von Kohlendioxyd in organischen Mitteln²⁶⁾ wurde unter trockenem Stickstoff gearbeitet.

0.0342 g Subst., 26.52 g Nitro-benzol²⁷⁾: $\Delta = 0.028^\circ$, M 325.6. — 0.0352 g Subst., 24.05 g Nitro-benzol: $\Delta = 0.031^\circ$, M. 333.8.

$C_{21}H_{12}O_5$ Cl. Ber. M 347.67. Gef. M (im Mittel) 329.7.

Sulfat des Chlorbenzoyl-oxanthronyls.

Schaarschmidt²⁸⁾ hat dieses Sulfat nicht frei von anhaftender Schwefelsäure erhalten und nicht analysiert. Wir haben das nach Schaarschmidt dargestellte Salz durch Lösen in mäßig erwärmter konz. Schwefelsäure und Abkühlen auf 0° in wunderschönen, tief smaragdgrünen Krystallnadeln mit metallischem Oberflächenglanz erhalten und von der nach dem Waschen mit eiskalter konz. Schwefelsäure und scharfem Absaugen über Glaswolle noch anhaftenden Schwefelsäure nach dem von v. Baeyer und Villiger²⁹⁾ für die Reinigung der Triphenyl-carbinol-Sulfate an-

²⁵⁾ Daten über Luft- und Licht-Empfindlichkeit siehe im theoretischen Teil.

²⁶⁾ Kohlendioxyd erzeugt in Benzol eine maximale Erniedrigung von 0.77°, in Acetophenon von 0.56°. Garelli und Falciola, R. A. L. 13, I 110 [1904].

²⁷⁾ Benutzte Konstante 70.70. ²⁸⁾ B. 48, 978 [1915]. ²⁹⁾ B. 38, 1156 [1905].

gegebenen Verfahren durch Behandeln mit Chloral, worin es unlöslich, und Nachwaschen mit Chloroform befreit. Die im Vakuum getrocknete Verbindung wurde durch Wasser zersetzt und die Schwefelsäure im Filtrat bestimmt.

0.5830 g Sbst.: 0.5295 g Ba SO₄.

C₂₁H₁₂O₃Cl, 2H₂SO₄ (543.82). Ber. S 11.78. Gef. S 12.47.

Ein Perchlorat haben wir nicht isolieren können. Die rotviolette Lösung des Oxanthronyls in Essigsäure-anhydrid wird mit 70-proz. Überchlorsäure sofort grün. Das Perchlorat ist aber leichter löslich als das freie Oxanthronyl. Die grüne Lösung wird über Nacht, ob durch Oxydation oder Disproportionierung bleibe dahingestellt, gelbrot.

Einwirkungsprodukt von Brom auf Chlorbenzoyl-oxanthronyl (XIa).

Die mit Brom eben entfärbte nitrobenzolisches Lösung des Oxanthronyls hinterläßt nach dem Abtreiben des Nitro-benzols mit Wasserdampf, wie in der 1. Mitteilung³⁰⁾ angegeben, in der Hauptsache Chlorbenzoyl-anthrachinon. Die Bildung der gefärbten Nebenprodukte ist zurückzuführen auf die Wirkung des aus dem Primärprodukt durch Wasserdampf abgespaltenen freien Broms. Ihre Bildung läßt sich durch Zufügen von Jodkalium vor der Wasserdampf-Destillation zurückdrängen. Das übergehende Nitro-benzol enthält in diesem Falle freies Jod. Chlorbenzoyl-anthrachinon entsteht auch, wenn man Oxanthronyl, mit reinem Quarzsand gemischt, mit Bromwasser zerreibt und den vom überschüssigen Brom befreiten Rückstand aus Eisessig krystallisiert (durch Analyse und Schmp. bzw. Misch-Schmp. mit Chlorbenzoyl-anthrachinon identifiziert). Wasser und Eisessig wirken also in der Siedehitze auf das Erstprodukt zersetzend ein.

Man erhält dieses aber, wenn auch noch nicht in reiner krystallisierter Form, durch Eintragen von gepulvertem Oxanthronyl (0.5 g) in reines Brom (2 ccm), wobei man für Ableitung der Reaktionswärme Sorge trägt. Es entweicht Bromwasserstoff. Beim Eindunsten im Vakuum über Ätzkali hinterbleibt eine gelbliche, amorphe, hygroskopische Substanz, die auch nach wochenlangem Verweilen im Vakuum über Ätzkali nach dem Geruche noch langsam Brom verliert. Aus diesem Grunde steht der nach Carius gefundene Halogen-Gehalt hinter dem berechneten etwas zurück.

0.1897 g Sbst.: 0.1802 g (AgCl + AgBr).

C₂₁H₁₁O₃ClBr₂ (506.51). Ber. Cl 6.98, Br 31.49.

Gef.³¹⁾ » 6.50, » 29.25.

Von wäßrigem alkalischem Hypochlorit und Hypobromit wird Chlorbenzoyl-oxanthronyl in Substanz oder in nitrobenzolisches Lösung sehr langsam angegriffen, von alkalischem oder saurem wäßrigem Hydroperoxyd nicht merklich verändert.

Verhalten gegenüber Übermangansäure.

Chlorbenzoyl-oxanthronyl in Nitro-benzol wird beim Schütteln mit angesäuertem wäßriger Permanganat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur so rasch zerstört, daß man auch hier, wie mit Brom³²⁾, auf Farblosigkeit

³⁰⁾ B. 54, 2388 [1921].

³¹⁾ Unter Zugrundelegung des Quotienten $\frac{\text{AgCl}}{2 \text{ AgBr}} = \frac{143.34}{375.6}$.

³²⁾ B. 54, 2388 [1921].

titrieren kann. Obwohl auch reinstes Nitro-benzol für sich unter diesen Bedingungen Permanganat verbraucht, verläuft doch diese Reaktion so langsam, daß die Ergebnisse der Oxanthronyl-Titration, wie vielfältige Versuche ergeben haben, dadurch nicht beeinflußt werden.

Verwendet wurde eine durch kurzes Erwärmen auf 60° und Wiederabkühlen frisch bereitete Lösung von 0,2138 g Oxanthronyl in 250 ccm reinstem Nitro-benzol und eine n_{100}^D -Permanganat-Lösung. Diese wurde zu der mit $\frac{1}{4}$ Volum 20-proz. Schwefelsäure unterschichteten Oxanthronyl-Lösung unter kräftigem Schütteln tropfenweise bis eben zur Entfärbung zugefügt.

20 ccm der nitrobenzolischen Lösung, enthaltend 0,0171 g Oxanthronyl, verbrauchten 14,9 ccm Permanganat-Lösung, entsprechend 0,001192 g Sauerstoff, oder auf 1 Mol $C_{21}H_{12}O_3Cl$ (347,67) 1,51 g-At. Sauerstoff bzw. 3,02 Äqu. Hydroxyl. Kontrollversuche gaben dasselbe Resultat.

Hier haben wir das primäre Einwirkungsprodukt (XIb) noch nicht zu fassen versucht. Treibt man nach Beendigung der Titration und Zugabe von Jodkalium das Nitro-benzol mit Wasserdampf ab, so enthält der nicht flüchtige Rückstand Chlorbenzoyl-anthrachinon und das übergegangene Nitro-benzol freies Jod.

Verhalten gegen Sulfomonopersäure.

Chlorbenzoyl-oxanthronyl in konz. Schwefelsäure wird durch Sulfomonopersäure in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht augenblicklich zerstört wie durch Brom und Übermangansäure, aber rasch genug, daß man bei einiger Übung die tief smaragdgrüne Lösung auf Hellgelbbraun titrieren kann³³⁾.

Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs der Sulfomonopersäure neben dem der beigemengten Peroxyd-schwefelsäure geschah im wesentlichen nach v. Baeyer und Villiger³⁴⁾ durch Eintragen einer 10–12 Stdn. sich selbst überlassenen Mischung von 10 g feinstgepulvertem Kaliumpersulfat mit 150 ccm konz. Schwefelsäure in viel eisgekühltes Wasser und rasche Titrierung mit Jodkalium und Thiosulfat. Die zuerst erzielte Entfärbung ist maßgebend für den Gehalt an Sulfomonopersäure.

Der Titration des Chlorbenzoyl-oxanthronyls in konz. Schwefelsäure mit Sulfomonopersäure in konz. Schwefelsäure schickt man Vorversuche voraus, den annähernden Verbrauch an Sulfomonopersäure festzustellen, da man sonst wegen der Langsamkeit der Reaktion leicht übertitriert. Gibt man die für die Titration erforderliche Menge Sulfomonopersäure auf einmal zu, so vergehen bis zum Farbenschlag von Smaragdgrün in Hellgelbbraun etwa 8–10 Min.

Bei einem ersten Versuche verbrauchten 0,01273 g Oxanthronyl in 10 ccm konz. Schwefelsäure 15,2 ccm Sulfomonopersäure in konz. Schwefelsäure, entsprechend 0,000338 g Sauerstoff; bei einem zweiten Versuche 0,017185 g Oxanthronyl in 13,5 ccm konz. Schwefelsäure³⁵⁾ 21,6 ccm Sulfomonopersäure in konz. Schwefelsäure, entsprechend 0,000393 g Sauerstoff. Das sind beim ersten Versuche auf 1 Mol (347,67 g) $C_{21}H_{12}O_3Cl$ 0,57 g-At. Sauerstoff oder 1,15 Äqu. Hydroxyl, beim zweiten Versuche 0,497 g-At. Sauerstoff oder fast genau 1 Äqu. Hydroxyl³⁶⁾.

³³⁾ Mit wäßriger Sulfomonopersäure läßt sie sich nicht titrieren, weil dabei Oxanthronyl ausfällt.

³⁴⁾ B. 34, 854 [1901].

³⁵⁾ Nach den Titrationen mit Chromsäure in konz. Schwefelsäure (siehe unten) verändert eine solche etwa $\frac{1}{273}$ -n. Oxanthronyl-sulfat-Lösung ihren Titer in 24 Stdn. nicht.

³⁶⁾ Da unsere Lösungen von Sulfomonopersäure nur wenige % Peroxyd-schwefelsäure enthielten, kann, falls auch letztere auf das Oxanthronyl oxydierend wirken sollte, der dadurch in der Berechnung enthaltene Fehler nur gering und belanglos sein.

Verhalten gegen Chromsäure³⁷⁾.

Wir haben die Einwirkung von Chromsäure unter verschiedenen Bedingungen näher untersucht. In homogener Lösung wird das Radikal in der Kälte ziemlich rasch, in der Hitze augenblicklich oxydiert. Dabei entsteht in allen Fällen u. a. Chlorbenzoyl-anthrachinon, das besonders leicht bei Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel in reiner Form herausgeholt werden kann. Bei titrimetrischen Versuchen verbraucht 1 Mol. Oxanthronyl mit Chromsäure bis zum Verschwinden der tiefen Lösungsfarbe 1 At. Sauerstoff. Das wurde sowohl durch Einwirkung von Chromsäure in konz. Schwefelsäure auf Oxanthronyl in konz. Schwefelsäure, als auch von Chromsäure in Eisessig auf nitrobenzolisches Oxanthronyl-Lösung festgestellt. In konz. Schwefelsäure schlägt dabei die tief smaragdgrüne Lösungsfarbe in schwach Blaugrün um, was bei einiger Übung gut zu beobachten ist, in nitrobenzolischer Lösung das Violett des freien Radikals in Hell-gelbbraun bei gleichzeitigem Verschwinden der Fluoreszenz.

a) Titration mit Chromsäure in konz. Schwefelsäure.

Die Titerstellung der Chromsäure in konz. Schwefelsäure³⁸⁾ erfolgte nach Eintragen in Eiswasser mit Jodkalium und Thiosulfat. 15.0 ccm einer Lösung von Oxanthronyl in konz. Schwefelsäure, enthaltend 0.0693 g Substanz, verbrauchten 5.30 ccm Chromsäure in konz. Schwefelsäure, entsprechend 0.003456 g aktivem Sauerstoff, d. i. auf 1 Mol $C_{21}H_{12}O_3Cl$ (347.67) 1.08 g-At. Sauerstoff. Ein zweiter mit denselben Lösungen nach 24 Stdn. ausgeführter Versuch hatte dasselbe Resultat. Bei einem dritten Versuche mit verdünnteren Lösungen verbrauchten 20 ccm Oxanthronyl-Lösung, enthaltend 0.02264 g Substanz, 5.40 ccm Chromsäure, entsprechend 0.001074 g aktivem Sauerstoff, d. i. auf 1 Mol Oxanthronyl 1.03 g-At. Sauerstoff.

Wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, wirkt Chromsäure in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur auch auf Chlorbenzoyl-anthrachinon und auf Anthrachinon selbst. Die gelben Lösungen dieser Körper in konz. Schwefelsäure werden dabei nach 5–10 Min. rot. Solche langsam verlaufenden Vorgänge spielen aber bei der Titration keine Rolle, wie aus dem gleichartigen Verlauf der folgenden Titrationsversuche ohne konz. Schwefelsäure ersichtlich ist.

b) Titration von Oxanthronyl in Nitro-benzol³⁹⁾ mit Chromsäure in Eisessig.

Der Farbenumschlag von Violett in Hell-gelbbraun bei gleichzeitigem Verschwinden der Fluoreszenz erfolgt rasch und ist leicht zu erkennen. Der Eisessig wurde vor Herstellung der Chromsäure-Lösung mehrere Stunden unter Rückfluß mit Chromsäure gekocht, dann zweimal destilliert und schließlich durch Ausfrieren gereinigt, da der Chromsäure-Titer sich sonst zu rasch verändert. Die Titerstellung erfolgte wie unter a) mit Jodkalium und Thiosulfat.

25 ccm Oxanthronyl in Nitro-benzol, enthaltend 0.0159 g Substanz, verbrauchten 25.5 ccm Chromsäure in Eisessig, entsprechend 0.0007617 g Sauerstoff, das sind auf 1 Mol $C_{21}H_{12}O_3Cl$ (347.67) 16.6 g oder 1.03 g-At. Sauerstoff. Ein zweiter Versuch gab dasselbe Resultat⁴⁰⁾.

³⁷⁾ vergl. B. 54, 2378 [1921].

³⁸⁾ Der Titer einer solchen Lösung war nach 24 Stdn. unverändert.

³⁹⁾ wegen der Schwerlöslichkeit in Eisessig.

⁴⁰⁾ Wasserstoffsuperoxyd entsteht bei diesen Titrationsen nicht. Auch konnte Chromsäure nach Beendigung der Titration nicht nachgewiesen werden.

Oxanthronyl und Salpetersäure, Stickstoffdioxyd und Stickoxyd.

Chlorbenzoyl-oxanthronyl wird in nitrobenzolischer Lösung und in konz. Schwefelsäure durch konz. Salpetersäure augenblicklich, auch in wäßriger Aufschlemmung ziemlich rasch unter Entfärbung zerstört. Dasselbe gilt für Stickstoffdioxyd. Das hierbei entstehende Chlorbenzoyl-anthrachinon war mit Eisessig leicht vollkommen rein zu erhalten. Von Stickoxyd dagegen wird Chlorbenzoyl-oxanthronyl anscheinend nicht angegriffen. Die Farbe der nitrobenzolischen Lösung blieb bei $\frac{1}{2}$ -stündigem Durchleiten für das freie Auge unverändert.

Chlorbenzoyl-oxanthronyl und Chinon.

p-Chlorbenzoyl-oxanthronyl gibt mit Chinonen, insbesondere *p*-Benzochinon, ganz oder fast farblose Additionsprodukte vom Typus des sek. Hydrochinonäthers des Oxanthronyls (XIV). Das Produkt mit *p*-Benzochinon wurde in reiner Form dargestellt und näher untersucht.

Hydrochinon-bis-[chlorbenzoyl-oxanthronyl]-äther (XIV).

Rasch und für qualitative Versuche genügend rein erhält man diese Verbindung folgendermaßen: Man gibt zu einer heißen Eisessig-Lösung von 1 Tl. Oxanthronyl 3—5 Tle. *p*-Benzochinon in Eisessig und kühlt auf Zimmertemperatur ab. Im Verlaufe von 2—3 Min. tritt dann Verfärbung der violettblauen Lösung über Rot nach Gelb ein. Durch Eingießen in viel Wasser erhält man eine feinst disperse, hellgelbe Emulsion des Hydrochinonäthers, die durch einige Tropfen Salzsäure ausgeflockt und leicht filtrierbar wird. So bereitet, enthält das Produkt nur geringe Mengen durch Oxydation gebildeten Chlorbenzoyl-anthrachinons. Dieses entsteht aber in zunehmenden Mengen oder vorwiegend, wenn man bei Verwendung eines größeren Überschusses an Chinon die Eisessig-Lösungen mehrere Minuten oder länger im Sieden beläßt. Beim Erkalten scheidet sich dann neben Chlorbenzoyl-anthrachinon vielfach Chinhydron aus.

Rein erhält man den Hydrochinonäther in folgender Weise. Man verreibt 1 Tl. Oxanthronyl mit wenig Eisessig zu einem Brei, fügt 100 Tle. Eisessig, dann eine Lösung von 3—4 Tln. Chinon in 30 Tln. Eisessig hinzu und schüttelt das Ganze in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Zylinder im Dunkeln, bis, nach etwa 30 Min., der größte Teil des Oxanthronyls in Lösung gegangen ist. Man gießt das gelbe Filtrat in 1 l Wasser, fügt zum Ausflocken einige Tropfen konz. Salzsäure zu und filtriert durch ein Faltenfilter. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird der Niederschlag auf Ton gepreßt und im Vakuum über Phosphorpentoxyd im Dunkeln getrocknet. Weißes Pulver mit gelblichem Stich.

0.1594 g Sbst.: 0.0559 g AgCl.

$C_{48}H_{28}O_8Cl_2$ (803.38). Ber. Cl 8.83. Gef. Cl 8.68.

Die Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur, auch an der Luft recht beständig, was ihrem Sättigungsgrade entspricht, der in der Farblosigkeit zum Ausdruck kommt. In konz. Schwefelsäure geht sie unter Zersetzung (rotbraun) in Lösung. Bei längerem Aufbewahren verliert sie ihre charakteristischen Eigenschaften. Ein Präparat löste sich nach 4 Monaten in siedendem Eisessig oder Nitrobenzol nur noch mit ganz schwach violettblauer Farbe. Hydrochinon und Chinon konnten nicht nachgewiesen werden, auch war alkalilöslicher Hydrochinon-*mono*-[chlorbenzoyl-oxanthronyl]-äther nicht vorhanden.

Der Hydrochinonäther ist in organischen Mitteln durchweg leichter löslich als das Chlorbenzoyl-oxanthranyl, spielend leicht in Chloroform, leicht in Alkohol und Äther, weniger in Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin. In allen Lösungsmitteln dissoziiert er schon bei gewöhnlicher Temperatur, so daß die Lösungen die Farbe ganz verd. Oxanthranyl-Lösungen annehmen. Beim Erhitzen werden sie entsprechend dem zunehmenden Dissoziationsgrade dunkler und nehmen beim Siedepunkte höher siedender Mittel, wie z. B. Eisessig, in dem man die Erscheinung schön beobachten kann, nahezu die Farbtiefen entsprechend konzentrierter Oxanthranyl-Lösungen an. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur stellt sich der ursprüngliche helle Farbenton fast sofort wieder (viel rascher als beim Zusammenbringen von Oxanthranyl- mit Chinon-Lösung) ein, ein Spiel, das man öfters, auch nach Tagen wiederholen kann, bis es nach völliger Oxydation des Oxanthranyls zu Chlorbenzoyl-anthrachinon durch das abdissoziierende Chinon aufhört.

Durch überschüssiges Chinon wird die Dissoziation zurückgedrängt, worauf ein Verfahren beruht, den Hydrochinonäther in reiner Form krystallisiert zu erhalten. Man löst zu diesem Zwecke das wie oben für die Analyse bereitete Pulver in wenig mehr als der hinreichenden Menge Chloroform, fügt $\frac{1}{3}$ vom Gewicht des Hydrochinonäthers an feingepulvertem Chinon zu, filtriert rasch und versetzt das hellgelbe Filtrat im Reagenrohr bis zur beginnenden Trübung mit Ligroin vom Sdp. etwa 100°. Nun leitet man im Dunkeln trocknes Kohlendioxyd über die Flüssigkeit. In dem Maße, wie das Chloroform verdunstet, scheidet sich der Hydrochinonäther in chloroform-haltigen, gelblichweißen, kleinen Krystalltafeln ab, frei von *p*-Benzochinon, sofern man nicht zu viel vom Chloroform verdunsten läßt. Für die Analyse wurden die Krystalle mit wenig Chloroform-Ligroin, dann mit Petroläther gewaschen und getrocknet.

0.1647 g Sbst.: 0.0833 g AgCl.

($C_{48}H_{28}O_8Cl_2$)₃ · CHCl₃ (2529.53). Ber. Cl 12.62. Gef. Cl 12.51.

Die Krystalle enthalten somit auf 3 Mol Hydrochinonäther 1 Mol Chloroform.

Wir haben die Dissoziations-Erscheinungen des Hydrochinonäthers an der nicht krystallisierten, reinen Substanz auch quantitativ verfolgt und die aus der Elementaranalyse ermittelte Zusammensetzung bestätigt gefunden. Er beginnt unter Kohlendioxyd bei etwa 100° zu dissoziieren, wird blauviolett und zeigt bei 130—140° die tiefblaue Eigenfarbe des Oxanthranyls, während Benzochinon absublimiert.

Zur Nachprüfung der Elementaranalyse wurde der Hydrochinonäther im Porzellanschiffchen in einem Glasrohr im dunkeln Luftbade 2 Stdn. auf 130—140° erhitzt, in einem Strome von trockenem Kohlendioxyd, das durch glühende Kupferspäne von Sauerstoff sorgfältigst befreit war. Die Dissoziation verläuft unter diesen Bedingungen glatt und quantitativ, das absublimierende Chinon wirkt in der Kohlendioxyd-Verdünnung nicht oxydierend auf das zurückbleibende feste Oxanthranyl.

0.0994 g Sbst. verloren 0.0139 g absublimierendes Chinon. Für $C_{48}H_{28}O_8Cl_2$ = $2C_{21}H_{12}O_3Cl + C_6H_4O_2$: Ber. Chinon 13.45. Gef. Chinon 13.98%.

Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik sprechen wir für die Förderung dieser Arbeit durch Überlassung wertvollen Ausgangsmaterials unseren wärmsten Dank aus.