

Ähnliche Verhältnisse fanden sich für die Vergiftung mit Bleiacetat. Die bisher vielfach vertretene Ansicht, daß Eiweiß ein integrierender Bestandteil der Malz-Diastase sei<sup>5)</sup>, ist demnach fallen zu lassen.

Münster i. W., den 10. Dezember 1923

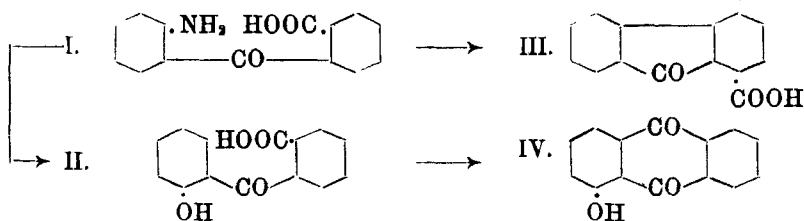
### 56. A. Sieglitz: Über eine Synthese der Fluorenon-1-carbonsäure. (Studien in der Fluoren-Reihe, VIII. 1))

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 17. Dezember 1923.)

Durch Umlagerung von Anthrachinon-oxim erhielten E. Beckmann und O. Liesche<sup>2)</sup> die 2'-Amino-benzophenon-2-carbonsäure (I). Ihr Diazoniumsulfat sollte beim Verkochen neben 2'-Oxy-benzophenon-2-carbonsäure (II) auch ein Fluoren-Derivat<sup>3)</sup>, die Fluorenon-1-carbonsäure (III), ergeben. Diese Säure, die bisher nur mühsam nach F. Mayer und K. Freitag<sup>4)</sup> aus der schwer zugänglichen Diphenyl-2,3'-dicarbonsäure<sup>5)</sup> erhalten werden konnte, wurde zuerst von R. Fittig<sup>6)</sup> als Abbauprodukt des Fluoranthens aufgefunden und ist auch durch ihr optisches Verhalten<sup>7)</sup> ausgezeichnet.

Versuche bestätigten die Richtigkeit obiger Vermutung, womit sich ein präparativ brauchbarer Weg zur Darstellung der Säure III und damit zu weiteren synthetischen Versuchen in der Fluoranthen-Reihe<sup>8)</sup> bietet.



Hauptprodukt der Verkochung bildete die Oxy-säure II. Sie wurde noch zur 2'-Methoxy-benzophenon-2-carbonsäure methyliert und ergab bei Behandlung mit Schwefelsäure Erythro-oxy-anthrachinon (IV).

#### Beschreibung der Versuche.

Verkochung des Diazoniumsulfats der 2'-Amino-benzophenon-2-carbonsäure (I).

Das Gemisch von 20 g gereinigter Amino-säure, 70 ccm Wasser, 3.2 g Natriumhydroxyd und 6.2 g Natriumnitrit wurde bei 0° unter Turbinieren

<sup>1)</sup> vergl. z. B. Sherman und Schlesinger, Am. Soc. 37, 1305 [1915]; andererseits Fränkel und Hamburg, l. c.

<sup>2)</sup> B. 55, 2032 [1922]. <sup>3)</sup> B. 56, 17 [1923].

<sup>4)</sup> C. Graebe und F. Ullmann, A. 291, 14 [1896]. <sup>5)</sup> B. 54, 347 [1921].

<sup>6)</sup> F. Mayer und K. Freitag, l. c.; A. Sieglitz und J. Schatzkes, B. 54, 2070 [1921].

<sup>7)</sup> A. 193, 149 [1878], 200, 6 [1880]; vergl. auch F. Mayer, B. 46, 2580 [1913].

<sup>8)</sup> A. Hantzsch, B. 49, 226 [1916].

<sup>9)</sup> F. Mayer und A. Sieglitz, B. 54, 1397 [1921].

in 50 ccm 20-proz. Schwefelsäure einlaufen gelassen und nach 3-stdg. Stehen bei 10—15° in die gleiche Menge Schwefelsäure bei 80° eingerührt: Stickstoff-Entwicklung und Ausscheidung orangegelber Flocken. Nach beendeter Reaktion (R-Salz) wurde schwach alkalisch gemacht und von 2.5—3 g Rückstand filtriert. Dieser ergab, aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert, etwa 0.05 g Anthrachinon (rote Hydrosulfit-Küpe, Misch-Schmelzpunkt) und 1.5—2 g Fluorenon vom Schmp. 85—86° (Mischprobe).

0.2580 g Stbst.: 0.8200 g CO<sub>2</sub>, 0.1050 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O (180.13). Ber. C 86.64, H 4.48. Gef. C 86.71, H. 4.55.

Aus der durch Digerieren mit Knochenkohle gesäuberten alkalischen Lösung fielen auf Säure-Zusatz 12—14 g des Säuregemischs. Die bei vorsichtiger schrittweiser Fällung erhaltenen ersten Anteile waren fast reine

#### Fluorenon-1-carbonsäure (III).

Durch Krystallisation aus Eisessig erhielt man 1.5—2 g rötlich gelbe Nadeln vom Schmp. 192—193°. Hr. Prof. Dr. F. Mayer stellte in dankenswerter Weise den Misch-Schmelzpunkt mit von ihm auf anderem Wege<sup>9)</sup> erhaltener Säure fest, er lag ebenfalls bei 192—193°. Bei Reduktion nach Fittig<sup>10)</sup> entstand neben einem alkali-unlöslichen Produkt vom Schmp. 144—145° die Fluoren-1-carbonsäure. Nach der Fluorenon-carbonsäure fiel beim Ansäuern der alkalischen Lösung die

#### 2'-Oxy-benzophenon-2-carbonsäure (II)

aus. Nochmalige Umfällung aus Sodalösung und mehrfache Krystallisation aus Methylalkohol lieferte sie in großen weißen Nadeln vom Schmp. 170—171°.

0.1570 g Stbst.: 0.3986 g CO<sub>2</sub>, 0.0600 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (242.15). Ber. C 69.41, H 4.16, Gef. 69.26, H. 4.28.

Mit intensiv gelber Farbe in Natronlauge, mit tieferer in konz. Schwefelsäure löslich.

#### 2'-Methoxy-benzophenon-2-carbonsäure.

Man schüttelte die Mischung von 1 g Oxy-säure II, 0.7 g KOH und 8 ccm Wasser mit 1.5 g Dimethylsulfat unter schwacher Erwärmung solange, bis Farblosigkeit eintrat, gab dann noch 1 g KOH zu und hielt ¼ Stde. im Sieden. Nach Erkalten wurde angesäuert. Mehrfache Krystallisation aus Toluol ergab 0.5 g harter, farblosler Krystalle vom Schmp. 144—145°.

0.1373 g Stbst.: 0.3547 g CO<sub>2</sub>, 0.0608 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (256.18). Ber. C 70.29, H 4.72. Gef. C 70.48, H. 4.96.

In Natronlauge mit schwach gelber, in Schwefelsäure mit roter Farbe löslich.

#### 1-Oxy-anthrachinon (IV).

Man erwärmte die Oxy-säure II mit der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure auf 140°, goß in Wasser und sublimierte das bei 189—190° schmelzende Produkt. Es zeigte dann den Schmp. 191° und gleichen Misch-Schmelzpunkt mit Erythro-oxy-anthrachinon.

<sup>9)</sup> B. 54, 356 [1921].

<sup>10)</sup> A. 200, 13 [1880].