

Reduktion des *O*-Benzoyl-*N,N*-diäthyl-hydroxylamin-Bisulfats.

Die Reduktion wurde ebenso wie diejenige von *O*-Benzoyl-*N*-oxy-piperidin ausgeführt mit folgendem Ergebnis: 0.1323 g Sbst. lieferten 0.0544 g Benzoesäure = 98% d. Th., und 0.0474 g Diäthylamin-Chlorhydrat = 95.6% der Theorie.

Benzoylperoxyd und Diisobutylamin.

Zu einer Mischung von 2.42 g (0.01 Mol.) Benzoylperoxyd mit 15 g Äther wurden 3.00 g (0.023 Mol.) Diisobutylamin hinzugefügt. Nach zwei-tägigem Stehen wurde die Lösung mit Wasser und verd. Salzsäure ausgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Mit einer ätherischen Lösung von 1 g Schwefelsäure wurde das Bisulfat gefällt. Aus Essigester krystallisierte das Bisulfat in feinen Nadeln vom Schmp. 123°.

0.1770 g Sbst.: 0.1190 g BaSO₄. — Ber. H₂SO₄ 28.24. Gef. H₂SO₄ 28.24.

Reduktion des *O*-Benzoyl-*N,N*-diisobutyl-hydroxylamin-Bisulfats.

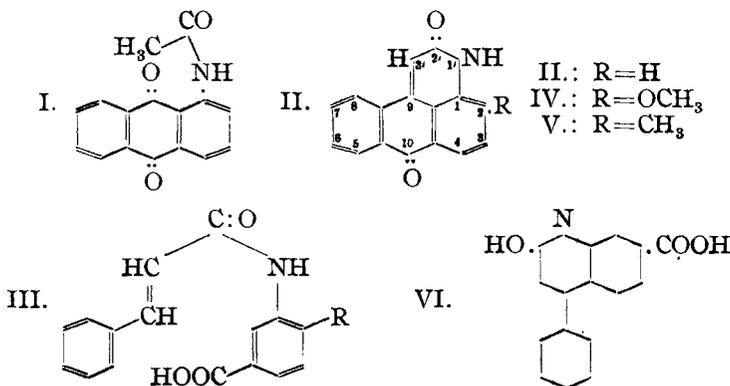
0.1964 g Sbst. ergaben 0.0678 g Benzoesäure = 98.2% d. Th.

320. Reinhard Seka: Über eine neue Pyridanthron-Synthese.

[Aus d. II. Chem. Univ.-Laborat. Wien.]

(Eingegangen am 10. Juli 1925.)

Vom Jahre 1908 an treten in der Literatur in immer zunehmender Zahl atente auf, in denen Pyridanthron-Derivate¹⁾ entweder als Zwischenprodukte oder in Verbindung mit Anthrachinon-Systemen als wertvolle Farbstoffe beschrieben werden. In allen Patenten ist, soweit festgestellt werden konnte, der Weg der Synthese derselbe: es werden nämlich durch Einwirkung Wasser entziehender Mittel auf 1-[Acetyl-amino]-anthrachinone (I) in befriedigender Ausbeute 1(*N*)-9-Pyridanthrone-(2') (II) gewonnen.



In der vorliegenden Untersuchung wurde nun zur Gewinnung von Pyridanthron-Derivatenein and erer Weg eingeschlagen: 3-[Cinnamoyl-amino]-

¹⁾ D. R. P. 203752, 194253, 201904, 233126, 264010, 268793, 290984, 205095, 212204, 217395, 217396, 250885, 256297, 286204.

benzoesäure (III, R=H), aus Cinnamoylchlorid und *m*-Amino-benzoesäure gewonnen, wurde bei mäßigen Temperaturen mit konz. Schwefelsäure behandelt. Der aus dem Reaktionsgemisch durch Eingießen in Wasser gewonnene Niederschlag wurde nach dem Behandeln mit verdünnter Sodalösung wiederholt aus Nitrobenzol umkrystallisiert und zeigte den Schmp. 406—408° (unkorr.). Da die Analysen-Ergebnisse auf eine dem Pyridanthron gleichende Zusammensetzung hinwiesen, wurde der auf diesem Wege dargestellte Körper mit dem auf dem anderen Wege von den Vereinigten Farbenfabriken vorm. Bayer hergestellten Pyridanthron verglichen²⁾. Dabei zeigte es sich, daß das von den Farbenfabriken zur Verfügung gestellte 1(*N*).9-Pyridanthron-(2') dem Aussehen nach dem auf dem anderen Wege dargestellten Körper zwar sehr ähnlich war; bei der krystallographischen Untersuchung, die ich Hrn. Prof. Leitmeier verdanke, erwiesen sich die Körper aber als verschieden, wobei festgestellt werden konnte, daß in dem Präparate der Farbenfabriken zwei verschiedene Krystall-Typen vorlagen, von denen die eine vermuten ließ, daß sie dem auf dem anderem Wege dargestellten Körper gleich sein dürfte. Durch Sublimation im Vakuum und wiederholtes Umkrystallisieren des Präparates aus Nitrobenzol konnte es in krystallographisch vollkommen einheitliche gelbe Nadeln verwandelt werden, die sich sowohl in der krystallographischen Untersuchung, als auch in den Ergebnissen der Analysen, der Untersuchung des Schmelzpunktes und Misch-Schmelzpunktes, der Farbe, der Löslichkeit, wie auch der Färbung der Lösung in konz. Schwefelsäure als völlig identisch mit dem von mir auf dem anderen Wege dargestellten Körper erwiesen. Das Ergebnis dieser Synthese ist demnach das 1(*N*).9-Pyridanthron-(2'). Die Ausbeute schwankt zwischen 17—20%.

Um die Übertragbarkeit dieser Synthese auf andere Derivate der *m*-Amino-benzoesäure festzustellen, wurde die aus Cinnamoylchlorid und *m*-Amino-anissäure gewonnene *m*-[Cinnamoyl-amino]-anissäure (III, R=OCH₃) der Schwefelsäure-Kondensation unterworfen, wobei das 2-Methoxy-1(*N*).9-pyridanthron-(2') (IV) gewonnen werden konnte. Die Ausbeute war in diesem Falle gering; charakteristisch war nur die intensiv gelbgrüne Fluoreszenz der Lösung dieses Körpers in konz. Schwefelsäure. Da neben der Pyridanthron-Bildung bei der Behandlung der *m*-[Cinnamoyl-amino]-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure auch noch Kondensation in der Richtung VI eintreten konnte, die freie Beweglichkeit der Cinnamoylgruppe für die Größe der Ausbeute ausschlaggebend sein konnte, wurde noch die aus Cinnamoylchlorid und *m*-Amino-*p*-toluylsäure gewonnene *m*-[Cinnamoyl-amino]-*p*-toluylsäure (III, R=CH₃) der Schwefelsäure-Kondensation unterworfen. In einer Ausbeute von 25—30% konnte dabei das 2-Methyl-1(*N*).9-pyridanthron-(2') (V) gewonnen werden. Die Verbesserung der Ausbeute scheint demnach durch die einseitige Beschränkung der Kondensationsmöglichkeit des Cinnamoyl-Restes hervorgerufen zu sein.

Die Arbeiten, die sich mit dem weiteren Ausbau und der näheren Verfolgung dieser Synthese beschäftigen, werden fortgesetzt.

²⁾ Für das freundliche Entgegenkommen der Vereinigten Farbenfabriken vorm. Bayer, die mir ihr 1.9-Pyridanthron-(2') zum Vergleiche zur Verfügung stellten, bin ich ihnen zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.(Mitbearbeitet von G. Schreckental³⁾.)*m*-[Cinnamoyl-amino]-benzoesäure.

5 g Cinnamoylchlorid wurden in einem mit Rückflußkühler und Feuchtigkeitsabschluß versehenen Kölbchen in 50 ccm trockenem Benzol aufgelöst, 8 g fein pulverisierte *m*-Amino-benzoesäure hinzugefügt und 4 Stdn. zu gelindem Sieden erwärmt. Nun wurde das Benzol verjagt, der Rückstand wiederholt gut mit Wasser ausgekocht und zur weiteren Reinigung einmal mit Natriumcarbonat-Lösung und Salzsäure umgefällt, dann aber wiederholt aus verd. Alkohol umkrystallisiert, wobei ein weißer, in Nadeln krystallisierender Körper gewonnen werden konnte, der im Vakuum bei 100° getrocknet wurde. Er zeigte den Schmp. 242°. Er ist unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in heißem Chloroform, Essigester, Aceton und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin. Durch längeres Kochen mit Eisessig kann die *m*-[Cinnamoyl-amino]-benzoesäure leicht in die entsprechende *m*-[Acetyl-cinnamoyl-amino]-benzoesäure verwandelt werden. Ausbeute 6 g 75% d. Th.

5.40 mg Sbst.: 14.18 mg CO₂, 2.49 mg H₂O. — 3.6375 mg Sbst.: 0.1715 ccm N (16°, 756 mm).

C₁₆H₁₃O₃N. Ber. C 71.9, H 4.9, N 5.25. Gef. C 71.64, H 5.16, N 5.55.

N-Acetylderivat. 5.2875 mg Sbst.: 13.55 mg CO₂, 2.31 mg H₂O. — 5.487 mg Sbst.: 14.11 mg CO₂, 2.300 mg H₂O.

C₁₈H₁₅O₄N. Ber. C 69.9, H 4.8. Gef. C 69.91, 70.16, H 4.88, 4.65.

Die *m*-[Cinnamoyl-amino]-benzoesäure konnte auch noch auf anderem Wege gewonnen werden. 1 g *m*-Amino-benzoesäure wurde mit 3 g Zimtsäure-äthylester (1¹/₃-fachem Überschuß) in einem Einschlußrohr 8 Stdn. auf 120° erhitzt. Der sich dabei bildende Niederschlag wurde abfiltriert und auf dem Filter gut mit Alkohol und Äther gewaschen, dann mit Wasser ausgekocht, wiederholt aus verd. Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum bei 120° getrocknet. Der so dargestellte Körper erwies sich als identisch mit der auf anderem Wege dargestellten *m*-[Cinnamoyl-amino]-benzoesäure.

5.2875 mg Sbst.: 13.969 mg CO₂, 2.42 mg H₂O. 3.2475 mg Sbst.: 0.1421 ccm N (21°, 760 mm).

C₁₆H₁₃O₃N. Ber. C 71.9, H 4.9, N 5.25. Gef. C 72.04, H 5.12, N 5.02.

1(N).9-Pyridanthron-(2')⁴⁾.

0.6 g *m*-[Cinnamoyl-amino]-benzoesäure wurden in einem Reagenzrohr mit 10 g konz. Schwefelsäure im Wasserbade 2 Stdn. einer Temperatur von 80—90° ausgesetzt, wobei eine dunkelgelbrot gefärbte Lösung entstand. Nach dem Abkühlen und Eingießen in Wasser kam es zur Abscheidung eines dunkelgelben Niederschlags, der nach dem Abfiltrieren mit Sodalösung digeriert, neuerdings abfiltriert, gut mit Wasser gewaschen, im Vakuum bei 100° getrocknet und wiederholt aus Nitrobenzol umkrystallisiert wurde. Hierbei resultierte ein in gelben, gut ausgebildeten Nadeln krystallisierender Körper, der nach vorhergehender Dunkelfärbung zwischen 406—408° (unkorr.) schmolz. Die Ausbeute betrug 17—20% d. Th. Er war unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in heißem Alkohol, Äther, Essigester, Chloroform, schwer löslich in heißem Eisessig und Essigsäureanhydrid, leicht löslich in heißem Nitrobenzol.

³⁾ G. Schreckental, Dissertationsarbeit, Graz 1925.

⁴⁾ D. R. P. 216597 (Frdl. 9, 738).

5.898, 5.235, 5.207 mg Sbst.: 16.789, 14.89, 14.86 mg CO₂, 1.833, 1.82, 1.80 mg H₂O. — 4.83 mg Sbst.: 0.2499 ccm N (27° 746 mm).

C₁₈H₉O₂N. Ber. C 77.70, H 3.60, N 5.70.
Gef. „ 77.71, 77.60, 77.86, „ 3.47, 3.89, 3.86, „ 5.77.

Um nun zur Klarheit über die Konstitution zu kommen, wurde der Körper mit dem von den Vereinigten Farbwerken vorm. Bayer zur Verfügung gestellten Pyridanthron verglichen.

Es zeigte sich dabei, daß beide Präparate nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol dem Aussehen der Krystalle nach zwar sehr ähnlich waren, sich bei der genauen kristallographischen Untersuchung aber als wenigstens teilweise verschieden erwiesen. In dem von den deutschen Farbenfabriken zur Verfügung gestellten Material konnte nur als Bruchteil der Gesamtmasse ein Körper festgestellt werden, der mit dem auf dem anderen Wege dargestellten identisch war. Wurde aber das Präparat der Vereinigten Farbenfabriken einer Sublimation im Vakuum mit nachfolgendem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol unterworfen, dann konnte festgestellt werden, daß die Reinigung zu einem einheitlichen, in gut ausgebildeten Nadeln krystallisierenden Körper geführt hatte, der sich als völlig identisch mit dem von mir auf dem anderen Wege hergestellten Körper erwies. Auch die kristallographische Untersuchung, die ich Hrn. Prof. Leitmeier (Wien) verdanke, ergab die völlige Identität beider in gerade oder fast gerade auslöschenden Nadeln krystallisierenden Körper. Auch der Misch-Schmelzpunkt 406° bis 408° (Schmp. des Pyridanthrons 408°, Schmp. des auf dem anderen Wege dargestellten Pyridanthrons 408°) erweist die Identität beider Körper. Schließlich wurde der von den Vereinigten Farbenfabriken zur Verfügung gestellte Körper noch analysiert:

4.0125 mg Sbst.: 11.372 mg CO₂, 1.34 mg H₂O.

C₁₆H₉O₂N. Ber. C 77.70, H 3.60. Gef. C 77.32, H 3.71.

2-Methoxy-1(N).9-pyridanthron-(2').

0.5 g der *m*-[Cinnamoyl-amino]-anissäure wurden in einem Reagenrohr mit 10 ccm konz. Schwefelsäure im Wasserbade bei 90° 1¹/₂ Stdn. erhitzt, wobei der Körper mit dunkelrotgelber Farbe und starken Fluoreszenz-Erscheinungen in Lösung ging. Als nach dem Abkühlen das Reaktionsgemisch in Wasser geschüttet wurde, kam es zur Abscheidung geringer Mengen eines gelben Niederschlages, der nach dem Absitzen abfiltriert, mit Sodalösung digeriert und nach erfolgtem neuerlichen Abfiltrieren und Waschen im Vakuum bei 100° getrocknet wurde. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Nitrobenzol konnte der Körper in gelben, gut ausgebildeten Nadeln analysenrein gewonnen werden. Er ist unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin, löslich in Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin in der Hitze, sehr schwer löslich in heißem Alkohol und Benzol. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit lebhafter gelbgrüner Fluoreszenz auf. Schmp. 326°.

4.385 mg Sbst.: 11.81 mg CO₂, 1.65 mg H₂O. 4.065 mg Sbst.: 1.92 ccm N (18°, 760 mm).

C₁₇H₁₁O₃N. Ber. C 73.6, H 4.0, N 5.17. Gef. C 73.48, H 4.21, N 5.42.

m-[Cinnamoyl-amino]-anissäure.

1 g *m*-Amino-anissäure⁵⁾ wurde mit 1 g Cinnamoylchlorid, das in 15 ccm trockenem Benzol aufgelöst war, 4 Stdn. am Rückflußkühler zu

⁵⁾ Zur Darstellung der *m*-Amino-anissäure wurde die durch direkte Nitrierung der Anissäure (Auwers, B. 30, 1477 [1897]) leicht erhältliche *m*-Nitro-anissäure, Schmp. 188-189°, angewandt: 3 g *m*-Nitro-anissäure wurden in einem Gemisch von 14 ccm konz. Ammoniak und 8 ccm Wasser gelöst, in eine kochende Lösung von 28 g Ferrosulfat in 70 ccm Wasser eingetragen, zu der im gleichen Augenblicke auch noch

gelindem Sieden erhitzt, das überschüssige Benzol verjagt und der Rückstand wiederholt mit Wasser ausgekocht. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus verd. Essigsäure, dem ein Umfällen aus Natriumcarbonat-Lösung und Salzsäure vorhergegangen war, konnte die *m*-[Cinnamoyl-amino]-anissäure als ein in weißen Nadeln krystallisierender Körper gewonnen werden, der den Schmp. 267—268° zeigte. Er ist unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther, schwer löslich in heißem Chloroform, Essigester und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Pyridin und Nitrobenzol.

5.1125 mg Sbst.: 12.87 mg CO₂, 2.22 mg H₂O. — 2.937 mg Sbst.: 0.1176 ccm N (18°, 757 mm).

C₁₇H₁₆O₄N. Ber. C 68.74, H 5.00, N 4.7. Gef. C 68.68, H 4.86, N 4.68.

m-[Cinnamoyl-amino]-*p*-toluylsäure.

2.5 g Cinnamoylchlorid wurden in 30 ccm trockenem Benzol aufgelöst, zu dieser Lösung 1.8 g *m*-Amino-*p*-toluylsäure⁶⁾ hinzugefügt und 4 Stdn. am Rückflußkühler unter gelindem Sieden erhalten, wobei es zur Abscheidung eines gelben Körpers kam. Das überschüssige Benzol wurde nun verjagt, der Rückstand wiederholt mit Wasser ausgekocht. Aus dem nun erhaltenen Rückstand konnte nach vorangehendem Umfällen aus Natriumcarbonat-Lösung und Salzsäure durch Umkrystallisieren aus verd. Essigsäure die reine *m*-[Cinnamoyl-amino]-*p*-toluylsäure als in weißen Nadeln krystallisierender Körper gewonnen werden. Schmp. 279°. Er ist unlöslich in Wasser, Chloroform, Ligroin und Äther, schwer löslich in Chloroform, Essigester, Benzol, löslich in heißem Alkohol, Aceton, Eisessig, Pyridin und Nitrobenzol.

5.168, 4.837 mg Sbst.: 13.73, 12.89 mg CO₂, 2.237, 2.215 mg H₂O. — 5.16 mg Sbst.: 0.2205 ccm N (16°, 756 mm).

C₁₇H₁₆O₃N. Ber. C 72.6, H 5.3, N 5.1. Gef. C 72.48, 72.70, H 4.84, 5.12, N 5.02.

2-Methyl-1(*N*)-9-pyridanthron-(2')⁷⁾.

0.5 g *m*-[Cinnamoyl-amino]-*p*-toluylsäure wurden in einem Reagensglase mit 7 g konz. Schwefelsäure in einem auf 80° erwärmten Wasserbade 1½ Stdn. erhitzt. Der nach Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser ausfallende, gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, durch Digestion

25 ccm konz. Ammoniak hinzugefügt wurden. Nach 15 Min. langem Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade wurde abfiltriert und im Filtrat die *m*-Amino-anissäure durch Ausfällen mit verd. Essigsäure gewonnen. Schmp. 202°, in Übereinstimmung mit Auwers, B. 30, 1477 [1897]. Ausbeute 2.2 g.

4.512 mg Sbst.: 0.333 ccm N (23°, 755 mm). — C₈H₉O₃N. Ber. N 8.46. Gef. N 8.46.

⁶⁾ Die Darstellung der *m*-Amino-*p*-toluylsäure erfolgte aus der *m*-Nitro-*p*-toluylsäure nach folgendem Verfahren: 3 g *m*-Nitro-*p*-toluylsäure, dargestellt durch Nitrierung der *p*-Toluylsäure mit Salpetersäure (D. 1.486), wurden in einem Gemisch von 14 ccm konz. wäßrigem Ammoniak und 8 ccm Wasser gelöst und in eine kochend heiße Lösung von 28 g Ferrosulfat in 70 ccm Wasser gegossen, zu der im gleichen Augenblick 25 ccm konz. wäßriger Ammoniak hinzugefügt wurden. Das Reaktionsgemisch wurde noch 15 Min. auf dem siedenden Wasserbade belassen, dann rasch abfiltriert und in der Lösung nach dem Abkühlen die *m*-Amino-*p*-toluylsäure mit verd. Essigsäure als weißer, in Nadeln krystallisierender Niederschlag ausgefällt. Beim Einengen der Mutterlaugen konnte noch eine weitere Fällung gewonnen werden. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 2.2 g. Schmp. 164—165°, den Literaturangaben entsprechend (Ahrens, J. 1869, 104).

⁷⁾ D. R. P. 212204, (Frdl. 9, 738).

mit verd. Sodalösung von alkali-löslichen Stoffen befreit und nach dem Trocknen dreimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert, wobei er in Form gelber, gut ausgebildeter, feiner Nadeln erhalten werden konnte. Er beginnt bei 330° dunkel zu werden und verkohlt zwischen 356 und 359° unter Zusammensintern. Er ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester, Aceton, Benzol, Ligroin, schwer löslich in heißem Eisessig, Tetralin, löslich in heißem Nitrobenzol und Pyridin. Die Ausbeute betrug 25–30% der angewandten *m*-[Cinnamoyl-amino]-*p*-toluylsäure.

4.750, 4.775 mg Subst.: 13.67, 13.62 mg CO₂, 1.82, 1.75 mg H₂O. — 2.687 mg Subst.: 0.1254 ccm N (19°, 756 mm).

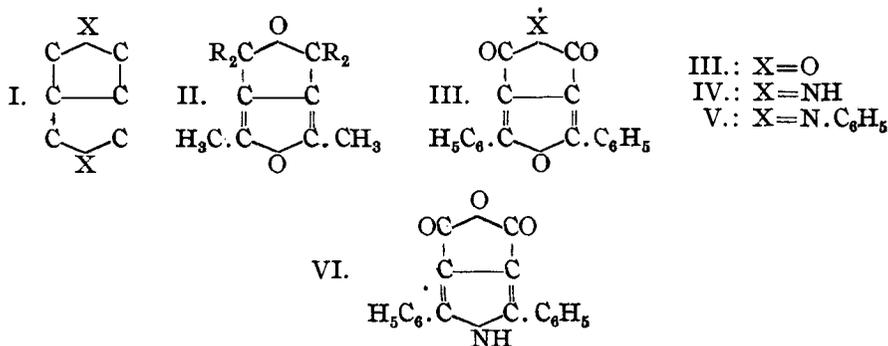
C₁₇H₁₁O₂N. Ber. C 78.1, H 4.2, N 5.4. Gef. C 78.31, 77.82, H 4.27, 4.10, N 5.44.

380. Reinhard Seka: Zur Kenntnis heterocyclischer Ringsysteme. (II. Mitteilung.)

[Aus d. II. Chem. Univ.-Laborat. in Wien.]

(Eingegangen am 11. Juli 1925.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ wurde mit den Bemühungen zur Synthese doppelt-bicyclischer Ringsysteme der Konstitution I, die den Grundgedanken dieser Untersuchungen bildeten, der Erfolg erzielt, daß bei der Behandlung mit Grignardschen Lösungen aromatischer und aliphatischer Natur, der Ringschluß, den weder die freie Carbopyrotritorsäure noch auch ihr Dianilid gaben, leicht bewerkstelligt werden konnte (II). Bei den phenyl-substituierten Furan-Derivaten liegen die Verhältnisse ganz anders. Die 2.5-Diphenyl-furan-3.4-dicarbonsäure²⁾ geht, wie Perkin zeigen konnte, durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid leicht in das 2.5-Diphenyl-furan-3.4-dicarbonsäure-anhydrid (III) über. Durch Umsetzung mit Harnstoff und Thio-carbanilid konnte nun das Imid (IV) bzw. das *N*-Phenyl-imid (V) der 2.5-Diphenyl-furan-3.4-dicarbonsäure gewonnen werden, Stoffe, die als Vertreter einer Vereinigung eines Furan-Ringes mit einem hydrierten Pyrrol-Ringe angesprochen werden können.



Im Anschlusse an diese Ergebnisse wurde der 2.5-Diphenyl-pyrrol-3.4-dicarbonsäure-diäthylester³⁾ in seinem Verhalten gegen Ringschluß-Reagenzien näher untersucht. Aus dem Ester konnte durch Verseifung mit

¹⁾ B. 57, 1961 [1924].

²⁾ B. 17, 61 [1884].

³⁾ A. 293, 76 [1896].