

rot. Obwohl die benzolische Lösung mit Pikrinsäure orange wird (beim Erhitzen tritt deutlich Aufhellung ein), konnte kein Pikrat erhalten werden. Farberscheinungen in der Hitze treten nicht auf.

0.1404 g Sbst.: 0.457 g CO₂, 0.0638 g H₂O.

C₂₇H₂₄O₂. Ber. C 88.8, H 4.84. Gef. C 88.77, H 5.08.

2-Benzyl-3-phenyl-naphthopyryliumperchlorat (VIIa).

Eine Eisessig-Lösung von 1.7 g 2-Oxy-1-naphthaldehyd und 4.2 g Dibenzylketon wird mit etwas 70-proz. Überchlorsäure versetzt und mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach längerem Stehen scheidet sich ein dunkelbraunes, krystallinisches Perchlorat ab. Die Säure ist sehr locker gebunden und wird schon bei kurzem Kochen in Alkohol abgespalten. Das reine Perchlorat ist granatglänzend und hat einen gelben Strich. Schmp. nicht sehr scharf bei 212–214°.

0.1681 g Sbst.: 0.0544 g AgCl. — C₂₆H₁₉O₅Cl. Ber. Cl 7.94. Gef. Cl 8.02.

2-Benzal-3-phenyl-5.6-benzo-2-chroman (VIIb).

Wie schon erwähnt, verliert das voranstehende Perchlorat schon nach kurzem Kochen in Alkohol die Säure und geht dabei in einen lebhaft rot-orangen Körper über, welcher durch Umlösen aus verdünntem Pyridin in schönen Nadeln erhalten wird, die bei 146° schmelzen und mit Überchlorsäure das Perchlorat zurückgeben, im übrigen aber sehr beständig sind. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotorange mit grüner Fluorescenz.

0.1460 g Sbst.: 0.4816 g CO₂, 0.0702 g H₂O.

C₂₆H₁₈O. Ber. C 90.17, H 5.24. Gef. C 89.99, H 5.39.

150. Roland Scholl: Zur Kenntnis der Aryl-*peri*-pyrrolino-anthranol-azyle (7. Mitteilung über freie organische Radikale; nach Versuchen von Edmund Stix, Joachim Donat und Walter Leonhardt).

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 17. März 1928.)

Die bei der alkalischen Reduktion der Aryl- α -anthrachinonyl-ketoxime entstehenden violetten *Py*-Aryl-*peri*-pyrrolino-anthranol-azyle¹⁾ (I) sind freie organische Radikale mit zweiwertigem Stickstoff von aminophenolischen Eigenschaften, mit großer Neigung zur Bildung von Solvaten. Sie werden in Lösung durch 3 Äquiv. Br oder OH (aus Kaliumpermanganat) entfärbt. Im übrigen sind es Radikale von ungewöhnlicher Beständigkeit. Wenig empfindlich gegen gewöhnlichen Sauerstoff sind sie, abweichend von den Wielandschen Diaryl-stickstoffen, aber in Übereinstimmung mit dem Goldschmidtschen Diphenyl-trinitrophenyl-hydrazyl, unempfindlich gegen Stickoxyd (a. a. O., S. 1685, Fußnote 2). Ihre nächsten, um 1 Wasserstoff ärmeren, chinoiden Oxydationsprodukte werden in Lösung durch Auto-reduktion, ihre nächsten, um 1 Wasserstoff reicheren, hydrochinoiden Reduk-

¹⁾ 5. und 6. Mitteilung: B. 60, 1236, 1685 [1927].

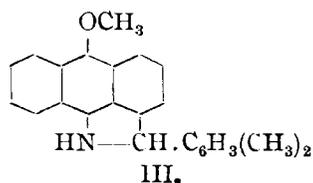
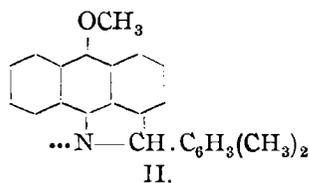
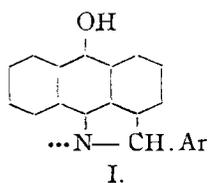
tionsprodukte durch Luft-Sauerstoff mit großer Leichtigkeit in die Radikale zurückverwandelt. Die Beständigkeit der Radikale kommt vor allem darin zum Ausdruck, daß sie unter Erhaltung der Radikal-Natur Umsetzungen zugänglich sind, der Umwandlung in krystallinische Salze durch starke Säuren, in Metallsalze durch Metallketye, in Benzoylderivate, Abkömmlinge, die alle selbst wieder Radikale sind, und von denen die letzteren durch starke Säuren wieder leicht in krystallinische Salze von Radikal-Natur verwandelt werden können.

Die weitere Untersuchung der Aryl-*peri*-pyrrolino-anthranol-azyle, die wir zunächst wiederum an dem leichtzugänglichen *m*-Xylyl-Derivat (I, Ar = *m*-Xylyl) durchgeführt haben, hat Folgendes ergeben:

1. Die elektrische Leitfähigkeit von reinem Alkohol und Pyridin wird durch das Radikal nicht erhöht. Eine Disproportionierung durch Elektronen-Verschiebung wie bei den Triaryl-methylen in gewissen Lösungsmitteln tritt also hierbei nicht ein.

2. Die an der Quarz-Quecksilberlampe unter Stickstoff von blau nach rot und die bei Luft-Zutritt von blau nach gelb verfärbten, alkalischen Lösungen (a. a. O., S. 1239) werden im Dunkeln nicht wieder blau, auch nicht mit kaltem Phenyl-hydrazin, enthalten daher wahrscheinlich kein *m*-Xylyl-*peri*-pyrroleino-anthron (a. a. O., S. 1250). Beim Erhitzen mit alkoholisch-alkalischem Hydrosulfit oder längerem Kochen mit Phenyl-hydrazin werden die Lösungen unrein blau (in dicken Schichten rot), wahrscheinlich durch Rückbildung von Radikal aus einem uns unbekanntem Dehydrierungs- bzw. Oxydationsprodukte.

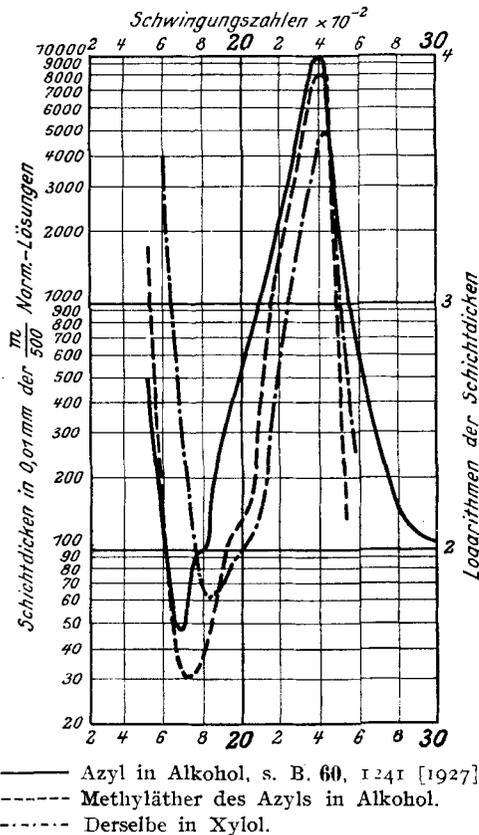
3. Durch Dimethylsulfat und Ätznatron wird das Radikal in den Methyläther II, *m*-Xylyl-*peri*-pyrrolino-anthranol-azyl-*O*-methyl-äther, verwandelt.



Dieses neue Radikal steht dem nicht-methylierten Azyl in den Eigenschaften erheblich näher als das benzoylierte Radikal. Es bildet violettrote Nadeln; auch die Lösungsfarben sind gegenüber dem nicht-methylierten Radikal etwas gegen Rot verschoben.

Der Methyläther neigt wie das nicht-methylierte Azyl zur Solvat-Bildung. Er löst sich in Äther, Dioxan, Xylol rot mit orangefarbener Fluorescenz, in Pyridin violettstichig rot mit lebhaft roter, in Alkohol violett mit roter, in Eisessig blau mit schwach roter Fluorescenz. Durch ultraviolette Licht (Quarz-Quecksilberlampe) werden die Fluoreszenzen erheblich verstärkt. Die Lösungen werden im Sonnenlicht und an der Quecksilberlampe rasch entfärbt.

Die Absorptionskurven des Methyläthers in Alkohol (violett) und Xylol (rot) zeigen sowohl unter sich als auch mit den Absorptionskurven des nicht-methylierten Radikals große Ähnlichkeit und sind gegen letzteres in



— Azyl in Alkohol, s. B. 60, 1241 [1927].
 ----- Methyläther des Azyls in Alkohol.
 - · - · - · Derselbe in Xylol.

sonenig isoliert worden ist, wie seinerzeit das *Py-m-Xylyl-peri-pyrrolino-anthranol* (a. a. O., S. 1253).

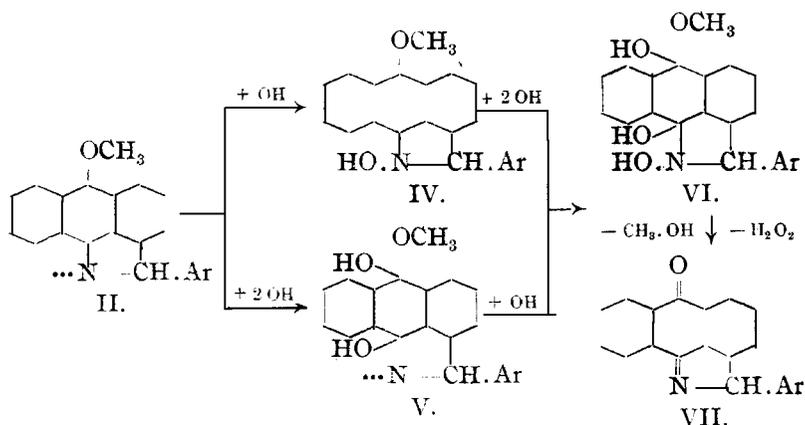
Ein merkwürdiges Verhalten zeigt das methylierte Azyl bei der Titration in Nitro-benzol oder Eisessig mit Permanganat und Schwefelsäure auf Farblosigkeit (Brom läßt keinen scharfen Farbumschlag erkennen). Statt 3 Äquiv. Sauerstoff, wie erwartet, verbraucht es deren 5 (genau 5.04, 5.05, 5.08), zwar ein Hinweis auf seine Radikal-Natur, aber ein überraschender Mangel an Übereinstimmung mit dem nicht-methylierten Azyl (a. a. O., S. 1236, 1243) und den Oxanthronylen. Für den Verbrauch der drei ersten Äquiv. kann man das Titrations-Schema für das nicht-methylierte Azyl (a. a. O.) zugrunde legen. Es entsteht über das Zwischenprodukt IV oder V das Produkt VI. Dieses zerfällt aber offenbar nicht nach dem früher gegebenen Schema (a. a. O., S. 1244) in Wasser und Aryl-anthrachinonyl-ketonimid, sondern in Wasserstoffsuperoxyd, Methylalkohol und das früher (a. a. O., S. 1250) beschriebene *Py-m-Xylyl-peri-pyrrolenino-anthron* (VII). Dabei verbraucht das beim Übergang von VI in VII frei werdende H_2O_2 2 weitere, das 4. und 5., Äquiv. Sauerstoff. Diese Annahme über den Titrations-Verlauf hat zur Voraussetzung, daß IV und V bzw. VI rascher verschwinden als sie entstehen, weil nur in diesem Falle bis unmittelbar vor

den Absorptionsmaxima etwas nach Ultraviolett verschoben (s. nebenstehende Figur). Die Maxima und Minima liegen für Alkohol bei 1739—1754 bzw. 2439, für *m-Xylol* bei 1818 bzw. 2420 rez. Ä.-E.

Der Methyläther ist gegen Natronlauge und Ammoniak unempfindlich. Durch starke Säuren wird er, wie das nicht-methylierte Azyl, in radikalische Azyliumsalze verwandelt. Seine Lösungen in Äther, Dioxan oder Eisessig werden durch konz. Schwefelsäure oder Überchlorsäure tiefblau und scheiden bei geeigneten Konzentrationen Sulfate und Perchlorate aus. Durch Wasser werden diese Azyliumsalze sofort zersetzt.

Die violette alkoholisch-ammoniakalische Lösung des Methyläthers wird durch Zinkstaub entfärbt, offenbar unter Bildung des *Py-m-Xylyl-peri-pyrrolino-anthranol-methyläthers* (III), der nach Entfernung des Zinkstaubs an der Luft sofort wieder oxydiert wird und von uns eben-

dem Verbrauch von 5 OH noch von dem unveränderten Radikal II bzw. von den vermutlich tiefenfarbigen Zwischenprodukten IV und V vorhanden und eine charakteristische Farbe der Lösung sichtbar bleiben kann.



In Übereinstimmung mit vorstehendem Titrations-Schema steht einerseits, daß die nach Verbrauch von 5 Äquiv. Sauerstoff entfärbte Lösung in Eisessig, sich selbst überlassen, wieder blau wird, entsprechend dem in der 5. Mitteilung (a. a. O., S. 1242) beschriebenen Xylyl-*peri*-pyrrolino-anthron, das in organischen Lösungsmitteln durch Autoreduktion wieder in das Xylyl-*peri*-pyrrolino-anthranol-azyl übergeht. Andererseits steht im Einklang mit dem Titrations-Schema, daß die durch 5 OH entfärbte Lösung weiterhin langsam Permanganat verbraucht, wie das Auftreten von Methylalkohol erfordert.

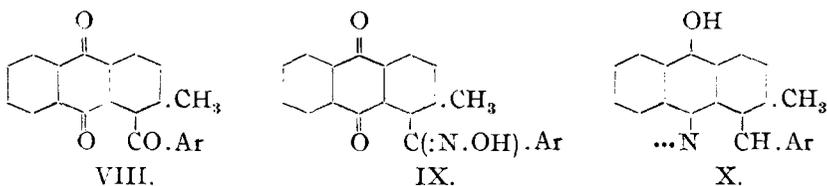
Die angeführten Tatsachen scheinen uns kein zwingender Beweis für die Formel II des Methyl-Derivates zu sein. Es ist immer noch möglich, daß das Methyl an den Stickstoff gegangen und ein Radikal mit 1-wertigem Sauerstoff entstanden ist.

4. Im Versuchsteil berichten wir ferner über eine größere Zahl von *Py*-Aryl-*peri*-pyrrolino-anthranol-azylen, zunächst solche der Formel I und zwar mit Ar = C₆H₅, *p*-C₆H₄.Cl, *p*-C₆H₄.CH₃, *p*-C₆H₄.OCH₃. Die zu ihrer Darstellung dienenden Ketoxime sind, abgesehen von dem bräunlichgelben Anisyl-Derivat, gelblichweiß, ihre Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure vertieft sich von Phenyl- und *p*-Chlorphenyl- α -anthrachinonyl-ketoxim (beide gelb) über *p*-Tolyl- (orange gelb), *m*-Xylyl- (a. a. O., S. 1245, dunkelorange gelb) zu *p*-Anisyl- α -anthrachinonyl-ketoxim (orangerot). Dieselbe Reihenfolge gilt für die Lösungsfarben der Azyle in konz. Schwefelsäure und organischen Mitteln.

Die Farben- und Fluoreszenz-Erscheinungen der neuen Azyle in organischen Mitteln bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur stimmen im übrigen überein mit den früher (a. a. O., S. 1238 ff.) mitgeteilten Beobachtungen am *Py*-*m*-Xylyl-*peri*-pyrrolino-anthranol-azyl und beruhen wie dort auf der Bildung von Solvaten. Scheinbare Abweichungen sind lediglich eine Folge der viel geringeren Löslichkeit des *p*-Chlorphenyl- und *p*-Anisyl-Derivates. Die roten fluoreszierenden Lösungen in Solvenzien mit geringer Bindekraft

(Ligroin, Benzol u. a.), deren Fluorescenz beim Ansteigen der Temperatur stark zunimmt, während gleichzeitig die Lösungsfarbe auffallend heller wird, enthalten auch hier vorwiegend freie Radikal-Molekeln; die blauen, nicht oder schwach fluorescierenden Lösungen in Solvenzien mit großer Bindekraft (Phenol, Eisessig, Alkohol), die sich beim Erwärmen nicht (Phenol, Eisessig) oder sehr wenig (Alkohol) verändern, enthalten vorwiegend solvatisierte Radikal-Molekeln. Die Radikale in festem Zustande entsprechen in Farbe und Fluorescenzlosigkeit den blauen Solvaten.

5. Wir berichten weiterhin über Azyle der Formel X, die sich von den Aryl-2-metho-anthrachinonyl-(1)-ketonen (VIII) ableiten, mit $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $m\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ und $p\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$. Das Methyl in Stellung 2 des Anthra-



chinonkerns wirkt farbvertiefend, die Oxime sind hier im Gegensatz zu den nur schwach gelbstichigen der nicht-methylierten Reihe lebhaft citronengelb. Bei den aus den Oximen entstehenden Azylen X dagegen wirkt das Methyl farberhöhend, wie z. B. beim Dimethyl-pyranthron²⁾. Das Blau bzw. violettstichige Blau der im Anthrachinon-Kern nicht-methylierten Azyle ist bei den methylierten stark zum Violett hin verschoben.

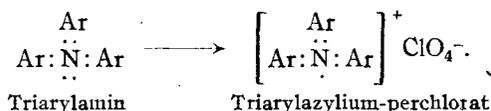
Sämtliche, im Folgenden beschriebene Radikale der Formeln I und X sind in Lösung sehr licht-empfindlich. Die Titrationen mit Permanganat und Brom dürfen nicht im direkten Tageslichte ausgeführt werden. Die Titration mit Brom, auch in heißem Pyridin (vergl. a. a. O., S. 1251), ließ nicht immer einen scharfen Farbumschlag erkennen; die mit Permanganat und Schwefelsäure versagte bei geeigneten Bedingungen nie.

6. Wenn man die wichtigsten Eigenschaften der Aryl-*peri*-pyrrolino-anthranol-azyle ins Auge faßt, ihre Beständigkeit in festem Zustande, namentlich in kristallinischer Form, gegen Luft und Licht, die Leichtigkeit, mit der sie aus ihren nächsten, nicht radikalischen Oxydations- und Reduktionsprodukten zurückgebildet werden, ihre Fähigkeit, unter üblichen Reaktionsbedingungen ohne Verlust der Radikal-Natur in Azyliumsalze, in Metallsalze, in Acylderivate und in *O*-Äther überzugehen, so erinnern sie an gewöhnliche Farbstoff-Molekeln mit normalen Valenzzahlen und stehen den nicht radikalischen Verbindungen näher als irgend eine andere Art freier organischer Radikale. Man könnte versucht sein, sie als „Edelradikale“ zu bezeichnen, wenn die Chemie der freien Radikale trotz den schönen Erfolgen der letzten drei Jahrzehnte nicht doch erst in den Anfängen steckte, und mit der Möglichkeit, ja Wahrscheinlichkeit gerechnet werden müßte, daß in dem Füllhorn der Forschung der Zukunft ein Schatz von Radikalen von noch edleren Eigenschaften verborgen wäre. Weitz und Schwechten³⁾ haben die Triarylamine als ziemlich edle Radikale bezeichnet. Diese Bezeichnung kann leicht irreführen und beruht auf einer eigentümlichen Auslegung der Tat-

²⁾ Scholl, B. 43, 355 [1910].

³⁾ B. 59, 2309 [1926].

sache, daß die Triarylamine durch das radikalische ClO_4 oder gleichwertige Säurereste in radikalische Azyliumsalze (von Weitz und Schwechten „Aminiumsalse⁴⁾“ genannt) verwandelt werden. Wieland⁵⁾ beschränkt den Begriff der freien Radikale (im engeren Sinne) auf die freien ungesättigten Komplexe von atomartigem Charakter und abnormaler Valenzzahl (die keine elektrische Ladung besitzen⁶⁾). Die Triarylamine sind aber von normaler Valenzzahl. Nach der Elektronen-Auffassung der Valenz enthalten die freien Radikale im engeren Sinne, soweit die in den organischen Verbindungen zu meist vorkommenden Elemente mit niederen Ordnungszahlen und mit Ausnahme des Wasserstoffs in Frage kommen, also auch die von Weitz und Schwechten zum Vergleich herangezogenen, elektrisch neutralen Ammonium-Radikale, Atome mit unvollkommenen Oktetts⁷⁾. Die Triarylamine dagegen enthalten wie Ammoniak vollkommene Oktetts und bilden unvollkommene Oktetts (Septetts) erst beim Übergang in Azyliumsalze durch Abgabe von 1 Elektron an das Anion, in Elektronen-Schreibweise:

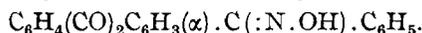


Von einer Radikal-Natur der elektrisch-neutralen Triarylamine kann daher nicht gesprochen werden.

Beschreibung der Versuche.

I. Azyle aus Anthrachinon-1-carbonsäure (I).

Phenyl- α -anthrachinonyl-ketoxim,



10 g 1-Benzoyl-anthrachinon werden in 1.5 l Alkohol mit 1.75 g salzsaurem Hydroxylamin und 2.4 g calc. Soda 16 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aufgearbeitet wurde wie für *m*-Xylyl- α -anthrachinonyl-ketoxim⁸⁾ angegeben, und das Roh-Oxim aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 60% d. Th. Hellgelbe Nadeln, dunkelt bei 215–220° und schmilzt bei 223°.

⁴⁾ Zu dieser Bezeichnung siehe Scholl, Stix, Semp, B. 60, 1687, Fußnote 6 [1927].

⁵⁾ B. 48, 1098 [1915].

⁶⁾ Wir halten diese von Wieland ausgesprochene, von uns eingeklammerte Beschränkung nicht für berechtigt. Man kann nicht umhin, z. B. die in den Kanalstrahlen von Aston nachgewiesenen, positiv geladenen Reste CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , CH_4^+ als unbedingt freie Radikale im engeren Sinne zu bezeichnen. Bei den Ionen in Lösung kann man die Beschränkung gelten lassen, da sie zwar ihren eigenen osmotischen Druck und eigene Wanderungs-Geschwindigkeit haben, aber in einer Beziehung unfrei, nämlich daran gebunden sind, daß sich im kleinsten Raume eine äquivalente Zahl entgegengesetzt geladener Ionen befindet (siehe dagegen Walden, Chemie der freien Radikale, S. 43 [1924]). Man tut daher besser, Ionen als nur bedingt freie Radikale nach dem Vorgange von Nernst (Theoretische Chemie, S. 826 [1926]) als elektrochemische Radikale zu bezeichnen.

⁷⁾ Der Satz läßt sich nicht umkehren. Die Bortrialkyle oder die Carboniumsalse sind keine freien Radikale im engeren Sinne, obwohl in ersteren das Bor, in letzterem der Carbonium-Kohlenstoff unvollkommene Oktetts (Sextetts) enthalten.

⁸⁾ Scholl, B. 60, 1245 [1927].

0.0973 g Sbst.: 0.2744 g CO₂, 0.0360 g H₂O.

C₂₁H₁₃O₃N (327.11). Ber. C 77.04, H 4.00. Gef. C 76.91, H 4.14.

Das Oxim löst sich kalt schwer in Alkohol und Benzol, leichter in Pyridin, ziemlich schwer in Natronlauge, gelb in konz. Schwefelsäure.

Py-1-Phenyl-1.9(N)-pyrrolino-anthranol-azyl (I, Ar = C₆H₅).

Man läßt 0.7 g reines Ketoxim in 250 ccm Alkohol mit 35 ccm konz. Ammoniak und 1.5 g Zinkstaub unter zeitweiligem Schütteln in verschlossenem Gefäß 1 Stde. im Dunkeln stehen, filtriert die tiefblaue Lösung, versetzt mit 2 Vol. Wasser und leitet Kohlendioxyd ein. Der Niederschlag wird kurz auf porösem Ton getrocknet und aus wenig siedendem Pyridin durch Zugabe von Wasser umkrystallisiert. Das Radikal bildet verfilzte, violettblaue, feine Nadeln mit kupfernem Oberflächenglanz und schmilzt bei 266°. Ausbeute 50% der Theorie.

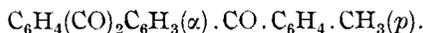
3.578 mg Sbst. (nach Abzug von 0.009 mg Asche): 11.175 mg CO₂, 1.413 mg H₂O.
C₂₁H₁₄ON (296.22). Ber. C 85.07, H 4.76. Gef. C 85.18, H 4.42.

Phenyl-pyrrolino-anthranol-azyl ist in den meisten organischen Mitteln schwerer löslich als das *m*-Xylyl-Derivat. In hydroxyl-haltigen Lösungsmitteln, wie Alkohol und Eisessig, löst es sich fluorescenzlos tiefblau, in Pyridin violett mit wundervoller roter Fluorescenz, in Äther und Benzol carminrot mit nach der Temperatur wechselnder, roter bis braunroter Fluorescenz. Beim Durchschütteln der blauen, alkoholischen, mit konz. Salzsäure versetzten Lösung mit Äther bleibt dieser farblos, beim Durchschütteln der blauen, alkoholischen, mit Natronlauge versetzten Lösung geht das Radikal quantitativ in den Äther über.

Die Titration des Radikals mit Brom läßt auch in heißem Pyridin zum Unterschiede vom Xylyl-Derivat (a. a. O., S. 1250) keinen scharfen Farbumschlag erkennen, wohl dagegen mit Permanganat und Eisessig.

Titration mit Permanganat: 0.0175 g Sbst. in etwa 60 ccm Eisessig (durch 5-stdg. Kochen mit Kaliumpermanganat und folgendes Fraktionieren gereinigt) verbrauchten nach Zusatz von 10 ccm 20-proz. Schwefelsäure auf blaß stumpfviolett titriert, ein Farbumschlag, der gut zu beobachten ist, 18.27 ccm *n*/₁₀₀-Kaliumpermanganat, das sind auf C₂₁H₁₄ON (296.22) 3.09 Äquiv. Sauerstoff; 0.0121 g Sbst. verbrauchten 12.37 ccm *n*/₁₀₀-Kaliumpermanganat oder 3.03 Äquiv. Sauerstoff, 0.0123 g Sbst. 12.09 ccm *n*/₁₀₀-Kaliumpermanganat oder 2.91 Äquiv. Sauerstoff.

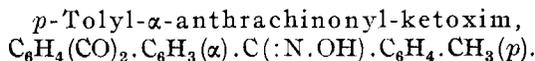
p-Tolyl- α -anthrachinonyl-ke-ton,



Die Vorschrift von Schaarschmidt⁹⁾ ändert man für die Darstellung reinen Ketons wie jene für *p*-Chlor-phenyl- α -anthrachinonyl-ke-ton (s. u.) ab und verwendet außerdem sublimiertes FeCl₃ statt AlCl₃, da letzteres viel färbende Nebenprodukte erzeugt. Man erhitzt 20 g Anthrachinon-1-carbonsäure mit 140 g Toluol und 18 g gepulvertem PCl₅ 20 Min. zum Sieden, gibt bei 100° eine Messerspitze sublimiertes FeCl₃ zu, was lebhafte Entwicklung von HCl hervorruft, kocht noch 10 Min., versetzt den grünen Kolbeninhalt mit Wasser und konz. Salzsäure, treibt das Toluol mit Wasserdampf ab und kocht den auf dem Filter gesammelten und gewaschenen, festen Rückstand mit Ammoniak aus. Das Ungelöste kocht man 1/4 Stde.

⁹⁾ B. 48, 837 [1915]

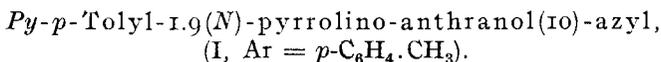
unter Rückfluß mit 10 Tln. 10-proz. methylalkoholischem Kali, fügt dasselbe Vol. Wasser hinzu, bläst den Methylalkohol ab und krystallisiert das ungelöste Roh-Keton wiederholt aus 12 Tln. siedendem Eisessig. Das reine Keton ist nicht farblos, wie Schaarschmidt angibt, sondern hellgelb und schmilzt nicht bei 200°, sondern bei 207—208°.



Aus 2 g *p*-Tolyl- α -anthrachinonyl-keton in 300 ccm Alkohol mit 0.8 g salzsaurem Hydroxylamin und 1 g calc. Soda durch 15-stdg. Erhitzen zum Sieden. Aufgearbeitet wurde die dunkelgrüne Flüssigkeit, wie unten für *p*-Chlorphenyl- α -anthrachinonyl-ketoxim angegeben. Das Oxim bildet, durch Umkrystallisieren aus 50 Tln. siedendem Toluol gereinigt, gelblichweiße Stäbchen und schmilzt bei raschem Erhitzen bei 230—231°. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure gelb.

4.587 mg Sbst.: 0.1656 ccm N (21°, 746 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ (341.1). Ber. N 4.11. Gef. N 4.11.



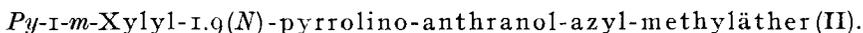
Aus 0.2 g Oxim in 40 ccm Alkohol mit 12 ccm konz. wäßrigem Ammoniak und 0.4 g Zinkstaub durch 1-stdg. Stehen im Dunkeln. Die Aufarbeitung erfolgte wie unten beim *p*-Chlorphenyl-pyrrolino-anthranol-azyl. Wegen seiner großen Löslichkeit in verd. Pyridin wurde dieses Radikal durch Lösen in 150 ccm heißem Alkohol, Zusetzen von 45 ccm heißem Wasser und Auskrystallisierenlassen im Dunkeln gereinigt. Die Ausbeute an 2-mal umkrystallisiertem reinem Radikal beträgt etwa 60% d. Th. Es bildet dunkelblaue, verfilzte, wimper-artig gebogene Nadeln und scheint sich von 310° an zu zersetzen. In konz. Schwefelsäure löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur grünstichig blau.

3.664 mg Sbst.: 0.1431 ccm N (18°, 748 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{ON}$ (310.3). Ber. N 4.51. Gef. N 4.51.

Auch die Titration dieses Radikals in pyridinischer Lösung mit Brom läßt keinen deutlichen Farbumschlag erkennen, wohl dagegen in nitro-benzolischer Lösung mit angesäuertem Permanganat beim Titrieren auf Nitro-benzol-Gelb. Verbraucht wurden bei 2 Versuchen im Mittel 2.87 Äquiv. Sauerstoff.

Mit Benzoylchlorid in Pyridin gibt das Radikal ein rotes Benzoyl-Derivat, wie das *m*-Xylyl-pyrrolino-anthranol-azyl¹⁰⁾.



Wir lösten 0.1 g *m*-Xylyl-*peri*-pyrrolino-anthranol-azyl¹¹⁾ (I), das übrigens nach Oskar Böttger¹²⁾ besonders schön und leicht aus Methylalkohol krystallisiert, in 5 ccm Aceton, versetzten mit 0.4 ccm 20-proz.

¹⁰⁾ B. 60, 1686, 1689 [1927].

¹¹⁾ Scholl, B. 60, 1246 [1927]. — Die Ausbeute an *m*-Xylyl-anthrachinonyl-ketoxim (a. a. O., S. 1245) steigt auf 45% d. Th., wenn man statt 6 Stdn. 14 Stdn. im Sieden erhält. Auch gewinnt man das Oxim aus dem Rohprodukt zweckmäßiger so, daß man letzteres in möglichst wenig alkoholischer Natronlauge löst und das unveränderte Keton mit Wasser fällt.

¹²⁾ Diplomarbeit, Dresden 1928.

Natronlauge und 0.2 ccm Dimethylsulfat. Die anfangs blaue Lösung wird alsbald violett, durch Schütteln mit weiteren 0.3 ccm Natronlauge und 0.2 ccm Dimethylsulfat rot. Wir fügten nochmals 0.3 ccm Lauge zu. Die Reaktion ist nach insgesamt 15 Min. beendet. Man verdünnt mit 60—70 ccm Wasser, filtriert nach kurzem Stehenlassen und reinigt den Methyläther durch Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol. Er bildet violettrote, bronzeglänzende Nadeln und schmilzt bei 181°. Ausbeute etwa 80% der Theorie.

3.840 mg Sbst.: 12.050 mg CO₂, 1.965 mg H₂O.

C₂₄H₂₀ON (338.3). Ber. C 85.17, H 5.96. Gef. C 85.59, H 5.72.

Über Lösungsfarben, Absorptionskurven und Einwirkung von Reduktionsmitteln siehe im theoretischen Teil.

Durch Ferricyankalium wird die alkoholisch-ammoniakalische Lösung des Methyläthers im Gegensatz zum nicht-methylierten Azylium (a. a. O., S. 1242, 1250) nicht verändert. Brom entfärbt die Lösung in Eisessig und Pyridin. Ein scharfer Farbensprung für Zwecke der Titration ist dabei nicht zu beobachten. Dagegen läßt sich das Radikal in Nitro-benzol, Xylol oder Eisessig mit KMnO₄ und verdünnter H₂SO₄ leicht auf Farblosigkeit titrieren und verbraucht dabei 5 Äquiv. Sauerstoff. Die Titrationen wurden in gedämpftem Licht ausgeführt.

0.0167 g Sbst. in 20 ccm Nitro-benzol, mit 15 ccm 20-proz. H₂SO₄ versetzt, verbrauchten 24.9 ccm n/100-KMnO₄ (Titrations-Dauer 5—6 Min.); 0.0187 g Sbst. ebenso 27.9 ccm n/100-KMnO₄; 0.0100 g Sbst. in 20 ccm Eisessig, mit 10 ccm 20-proz. H₂SO₄ versetzt, verbrauchten 15.04 ccm n/100-KMnO₄ (Dauer 3 Min.); das sind für C₂₄H₂₀ON (338.3) gef. g-Äquiv. Sauerstoff 5.04, 5.05, 5.08.

Durch Zerreiben mit 70-proz. HClO₄ wird der Methyläther in sein Perchlorat verwandelt. Seine Lösungen in Äther, Eisessig oder Dioxan werden durch wenig 70-proz. HClO₄ oder konz. H₂SO₄ tiefblau und scheiden die Azyliumsalze aus, wie die Lösungen des nicht-methylierten und des benzylierten Radikals¹³⁾. Durch Wasser werden auch diese Salze rasch zersetzt.

Py-1-m-Xylyl-1.9(N)-pyrrolino-anthranol-methyläther-azylium-perchlorat.

0.2 g Methyläther in 3 ccm trockenem Dioxan werden mit 0.3 g 70-proz. HClO₄ versetzt und die sich ausscheidenden, radial angeordneten, blauen Nadeln nach 1 Stde. durch scharfes Absaugen, dann im Vakuum über Ätzkali und Phosphorperoxyd bei 60—70° getrocknet. Ausbeute 0.16 g.

0.0531 g Sbst.: 0.0177 g AgCl (nach K. A. Hofmann¹⁴⁾).

C₂₄H₂₀ON, HClO₄ (438.7). Ber. Cl 8.08. Gef. Cl 8.24.

p-Chlorphenyl- α -anthrachinonyl-*p*-keton, C₆H₄(CO)₂.C₆H₃(α).CO.C₆H₄.Cl(*p*).

Die von Schaarschmidt¹⁵⁾ angegebene Darstellungsweise wird zur Entfernung des dort beschriebenen, farblosen Nebenproduktes vom Schmp. 177°, das Schaarschmidt für ein isomeres Keton gehalten hat, das aber, wie der eine von uns mit Fritz Renner demnächst zeigen wird, ein Lacton ist, in der Weise abgeändert, daß man das zur Entfernung rückgebildeter Carbonsäure und anderer saurer Nebenprodukte mit Ammoniak ausgekochte Rohprodukt mit 10 Tln. 5-proz. alkoholischem Kali 1/4 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, dann, ohne zu filtrieren, mit Wasser versetzt, den Alkohol abtreibt und das ungelöste bzw. wiederausgeschiedene, hellgraue, fast reine

¹³⁾ B. 60, 1690 [1927].

¹⁴⁾ B. 43, 1080 [1910].

¹⁵⁾ B. 48, 835 [1915].

Roh-Keton (25 g aus 35 g Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid) aus 30 Tln. siedendem Eisessig unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert.

p-Chlorphenyl- α -anthrachinonyl-ketoxim,
 $C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H_3(\alpha) \cdot C(:N.OH) \cdot C_6H_4.Cl(p)$.

Durch 15-stdg. Erhitzen von 2 g feingepulvertem Keton in 600 ccm Alkohol mit 0.8 g salzsaurem Hydroxylamin und 1 g calc. Soda unter Rückfluß zum Sieden, Auskochen des wie beim *m*-Xylyl-Derivat (a. a. O., S. 1245) aufgearbeiteten Roh-Oxims mit 3-proz. Natronlauge unter Durchleiten von Luft und Umkrystallisieren des aus dem alkalischen Filtrat durch Salzsäure gefällten Oxims aus etwa 100 Tln. siedendem Toluol. Gelblichweiße, feine, verzifzte Stäbchen. Ausbeute 25–30% d. Th. Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen 251–252° unt. Zers. Gelb löslich in konz. Schwefelsäure. 0.1080 g Sbst.: 0.0439 g AgCl. — $C_{21}H_{12}O_3NCl$ (361.57). Ber. Cl 9.81. Gef. Cl 10.05.

Py-1-*p*-Chlorphenyl-1.9(*N*)-pyrrolino-anthranol(10)-azyl
 (I, Ar = *p*- $C_6H_4.Cl$).

Man löst 0.2 g Oxim in 80 ccm siedendem Alkohol, versetzt nach dem Erkalten mit 26 ccm 25-proz. wäßrigem Ammoniak und 0.4 g Zinkstaub, läßt in verschlossenem Gefäß unter zeitweiligem Schütteln 1 Stde. im Dunkeln stehen, filtriert vom Zinkstaub ab und versetzt das Filtrat mit 3 Raumtln. Wasser. Dabei fällt meist der größte Teil des Radikals als tiefblauer Niederschlag, der in Lösung bleibende Rest bei kurzem Einleiten von Kohlendioxyd. Zur Reinigung löst man das auf Ton getrocknete Rohprodukt in 15 ccm heißem Pyridin und versetzt mit 2 g heißem Wasser. Beim Erkalten krystallisiert das Radikal in feinen, violettblauen, schwach kupferglänzenden, wimper-artig gebogenen, oft büschelförmig angeordneten Nadeln und ist nach 2-maligem Umkrystallisieren rein. Ausbeute 40–50% d. Th. Die Krystalle sintern bei etwa 310° und scheinen bei etwa 330° unt. Zers. zu schmelzen.

4.248 mg Sbst.: 0.160 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{21}H_{13}ONCl$ (330.7). Ber. N 4.24. Gef. N 4.28.

Die Löslichkeit des Radikals ist erheblich geringer als die des in der 5. Mitteilung (a. a. O., S. 1246) beschriebenen *m*-Xylyl-pyrrolino-anthranol-azyls. Es löst sich leicht in Pyridin, schwer in den meisten anderen organischen Mitteln. In konz. H_2SO_4 löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur schwer grünstichigblau.

Die Titration dieses Radikals zeigt im Gegensatz zum *m*-Xylyl-Radikal (a. a. O., S. 1250), Toly- (s. o.) und Anisyl-Radikal (s. u.) in Pyridin mit Brom einen schärferen Umschlagspunkt als in Nitro-benzol mit Permanganat.

a) Die Titration mit Brom wurde mit etwa 0.08-proz. Lösungen des Radikals in Pyridin und etwa 0.2-proz., stets frisch bereiteter, pyridinischer Brom-Lösung in der Siedehitze ausgeführt, da in der Kälte kein scharfer Farbnumschlag zu beobachten ist. Die rotviolette, stark rot fluoreszierende Lösung wurde über fluorescenzloses Orangerot auf reines Gelb titriert.

0.01632 g Sbst. in 20 ccm Pyridin verbr. 0.01193 g Br in 5.6 ccm Pyridin, bei einem zweiten Versuch 0.011714 g Brom in 5.5 ccm Pyridin.

Ber. für 1 Äquiv. Br 0.00393 g, gef. 3.03, 2.97 Äquiv. Br.

b) Für die Titration in Nitro-benzol mit Permanganat wurde die durch gelindes Erwärmen bereitete, violettrote, nitro-benzolische Radikal-Lösung kalt mit

$\frac{1}{4}$ Vol. 20-proz. H_2SO_4 versetzt und mit $n/100$ -Permanganat-Lösung unter kräftigem Durchschütteln über hellblau und weinrot auf Nitro-benzol-Gelb titriert. Die Titration muß in 5 Min. beendet sein, da anderenfalls eine blaugrüne Zwischenfarbe auftritt, die keinen scharfen Umschlag nach gelb erkennen läßt. 0.0089 g Sbst. in 30 ccm Nitro-benzol verbr. 8.0 ccm $n/100$ - $\text{KMnO}_4 = 2.97$ Äquiv. Sauerstoff; 0.0135 g Sbst. in 30 ccm Nitro-benzol verbr. 11.7 ccm $n/100$ - $\text{KMnO}_4 = 2.87$ Äquiv. Sauerstoff.

1-Anisoyl-anthrachinon, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\alpha) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3(p)$.

Dargestellt nach Schöll, Dehnert und Semp¹⁶⁾, aber unter Einschaltung einer Behandlung des mit Ammoniak ausgekochten Rohprodukts mit alkoholischem Kali, wie oben für *p*-Chlorbenzoyl-anthrachinon angegeben.

Anisyl- α -anthrachinonyl ketoxim,

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\alpha) \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3(p)$.

Die durch 15-stdg. Kochen von 2 g Anisyl- α -anthrachinonylketon in 350 ccm Alkohol mit 0.8 g salzsaurem Hydroxylamin und 1 g calc. Soda entstehende grüne Lösung scheidet die Hauptmenge von Ketoxim, unverändertem Keton und Nebenprodukten beim Abtreiben des Alkohols und Zersetzen mit Wasser, den Rest bei folgendem Salzsäure-Zusatz (siehe die früheren Vorschriften) zum erheblichen Teile in krystalliner, für die Extraktion mit verd. Natronlauge nicht geeigneter Form ab. Das filtrierte und gewaschene Produkt wurde daher erst amorph gemacht und nun mit 3-proz. siedender Natronlauge unter Durchleiten von Luft ausgezogen. Das aus dem alkalischen Filtrat gefällte Oxim, durch Umkrystallisieren aus 200 Tln. siedendem Toluol gereinigt, bildet bräunlichgelbe, zugespitzte Prismen und schmilzt bei raschem Erhitzen bei 235–236°. Ausbeute etwa 30% d. Th. Das Oxim löst sich in konz. Schwefelsäure orangerot.

4.140 mg Sbst.: 0.1470 ccm N (20.6°, 746 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ (35.1). Ber. N 3.92. Gef. N 4.05.

Py-1 Anisyl-1.9(*N*) pyrrolino-anthranol(10)-azyl

(I, Ar *p*- $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$).

Die Darstellung erfolgte wie üblich durch Versetzen einer Lösung von 0.2 g Oxim in 160 ccm Alkohol mit 50 ccm konz. Ammoniak und 0.4 g Zinkstaub und 1-stdg. Stehenlassen im Dunkeln unter zeitweiligem Schütteln im geschlossenen Gefäß. Das Roh-Radikal löst man in 10 ccm heißem Pyridin, filtriert und versetzt das heiße Filtrat mit 4.5 ccm heißem Wasser. Über Nacht krystallisiert das Radikal in violettblauen, langen, oft büschelartig geordneten Nadeln mit kupfernem Oberflächenglanz. Ausbeute an 2-mal umkrystallisiertem reinem Radikal etwa 40% d. Th. Es sintert von 300° an und ist bei etwa 310° unt. Zers. geschmolzen. In konz. Schwefelsäure von gewöhnlicher Temperatur löst es sich ziemlich schwer bläulichgrün.

4.242 mg Sbst.: 0.166 ccm N (21° 742 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}$ (326.1). Ber. N 4.29. Gef. N 4.44.

In Nitro-benzol (in Pyridin kein scharfer Farbumschlag) mit $n/100$ - KMnO_4 und verd. H_2SO_4 rasch über hellblau und weinrot auf Nitro-benzol-Gelb titriert, verbrauchte das Radikal bei 2 Versuchen .14 und .09 Äquiv. Sauerstoff.

¹⁶⁾ B. 56, 1635 [1923].

II. Azyle aus 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure (X).

1-Cyan-2-methyl-anthrachinon (Bearbeitet mit Lothar Wanka.)

Man arbeitet ähnlich wie bei der Darstellung des 1-Cyan-2-brom-anthrachinons¹⁷⁾, löst 100 g 1-Amino-2-methyl-anthrachinon in 540 g konz. H₂SO₄, läßt unter gutem Turbinieren eine Lösung von 32 g trockenem NaNO₂ in 400 g konz. H₂SO₄ langsam (in etwa 30 Min.) zufließen und rührt weitere 30 Min. Ist die Diazotierung beendet, dann gibt eine Probe mit Eiswasser farbloses Diazoniumsulfat, im anderen Falle noch rotes Amin, was einen weiteren Zusatz von NaNO₂ nötig machen würde. Man gießt auf 3.2 kg Eis und rührt 900 g gepulvertes Glauber-Salz ein, worauf sich das Diazoniumsulfat alsbald in hellgelben Krystallen abscheidet, die man auf dem Filter einmal mit eiskalter, gesättigter Glauber-Salz-Lösung abdeckt. Das Diazoniumsalz schüttelt man in 2.7 l Wasser, wobei es zum größten Teil in Lösung geht, und läßt in etwa $\frac{3}{4}$ Stdn. unter Rühren in eine bei 40–50° gehaltene Kalium-kupfer-cyanür-Lösung fließen, aus 200 g Kupfervitriol in 800 g Wasser und 222 g Cyankalium in 400 g Wasser wie üblich bereitet. Zum Schluß steigert man die Temperatur zum Sieden, kocht nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung noch $\frac{1}{2}$ Stde., filtriert, wäscht das schlammige Roh-Nitril gut mit heißem Wasser und kocht es mit 8-proz. Salpetersäure aus, bis diese nicht mehr grün wird. Das getrocknete hellbraune Pulver (97 g) besteht zu etwa 80% aus Nitril, der Rest wohl in der Hauptsache aus 2-Methyl-anthrachinon¹⁸⁾. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus etwa 8 Tln. siedendem Nitro-benzol erhält man 77 g = 74% d. Th. so gut wie reines Nitril in schönen Krystallen, deren braune Farbe für die Analyse durch nochmaliges Umkrystallisieren aus 50 Tln. Eisessig mit etwas Tierkohle zum Verschwinden gebracht werden kann. Gelbe Blättchen. Schmp. 268°.

0.1257 g Sbst.: 6.10 ccm N (16°, 743 mm).

C₁₆H₉O₂N (247.08). Ber. N 5.67. Gef. N 5.60.

Das Nitril löst sich leicht in siedendem Chinolin, in etwa 6 Tln. siedendem Nitro-benzol, 10 Tln. siedendem Pyridin, 50 Tln. siedendem Eisessig, schwer in siedendem Benzol.

2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure. (Bearbeitet von Lothar Wanka.)

Man erhitzt 50 g einmal aus Nitro-benzol umkrystallisiertes 1-Cyan-2-methyl-anthrachinon mit 400 g konz. H₂SO₄ und 120 g H₂O $\frac{1}{4}$ Stde. auf 160–170, höchstens 180°. Die dunkle Lösung verwandelt sich in einen braunroten Brei. Man gießt diesen nach dem Erkalten in viel Wasser, kocht den Niederschlag mit Ammoniak aus und fällt aus dem Filtrat die hellgelbe Säure. Ausbeute nahezu quantitativ. Man krystallisiert entweder aus 7 bis 8 Tln. siedendem Nitro-benzol oder 30–40 Tln. siedendem Eisessig. Aus 20–30 Tln. siedender Salpetersäure vom spez. Gew. 1.41 erhält man zwar

¹⁷⁾ Schaarschmidt, A. 405, 115 [1914]; vergl. auch Ullmann, van der Schalk, A. 388, 203 [1912], und Gattermann, A. 393, 155 [1912], der zur Beendigung der Diazotierung unnötigerweise 8 Stdn. stehen läßt.

¹⁸⁾ siehe die Darstellung dieser Verbindung auf ähnlichem Wege und ihre Identifizierung durch Terres, B. 46, 1646 [1913].

sehr schöne, gelbe, stickstoff-freie und analysen-reine Krystalle, der Schmelzpunkt der reinen Säure wird aber dabei nicht erreicht.

0.1840 g Sbst. (aus Eisessig): 0.4857 g CO₂, 0.0648 g H₂O. — 0.1360 g Sbst. (aus HNO₃): 0.3593 g CO₂, 0.0470 g H₂O.

C₁₆H₁₀O₄ (266.08). Ber. C 72.16, H 3.79. Gef. C 72.01, 72.04, H 3.94, 3.87.

Die Säure bildet schöne, gelbe Krystalle und schmilzt bei 263—264°. Die Methyl-anthrachinon-carbonsäure von Wachendorff und Zincke¹⁹⁾ vom Schmp. 244—246° und die 2-Methyl-anthrachinon-carbonsäure von Butescu²⁰⁾ vom Schmp. 295° können daher mit unserer Säure nicht identisch sein.

2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäurechlorid.

a) Mit Phosphorpentachlorid (nach Versuchen von Lothar Wanka):

Durch etwa 1-stdg. Erhitzen von 50 g 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure mit 150 g Benzol und 45 g PCl₅ auf dem siedenden Wasserbade. Beim Erkalten krystallisiert das Säurechlorid in gelben, spitzen Krystallen und wird nach dem Filtrieren mit wenig Benzol, dann trockenem Äther gewaschen. Ausbeute 45 g. Zers.-Pkt. ungefähr 190°.

0.1523 g Sbst.: 0.0754 g AgCl. — C₁₆H₉O₃Cl (284.53). Ber. Cl 12.46. Gef. Cl 12.25.

b) Mit Thionylchlorid (nach Versuchen von Kurt Klemm): Man erhitzt 1 Tl. Säure mit 8 Tln. SOCl₂ etwa 2 Stdn. zum Sieden, kocht noch mit etwas Tierkohle, filtriert, dampft überschüssiges Thionylchlorid ab, saugt den beim Erkalten gebildeten Krystallbrei ab, wäscht mit etwas Thionylchlorid, dann mit trockenem Äther nach. Aus 9 g Säure 8.5 g Säurechlorid. Zers.-Pkt. etwa 192°.

1-Benzoyl-2-methyl-anthrachinon

(Phenyl-2-metho-anthrachinonyl(1)-keton, VIII, Ar = C₆H₅)

(Bearbeitet von Heinrich Dehnert.)

Die Darstellung dieses Ketons bereitete infolge der überwiegenden Bildung von Nebenprodukten erhebliche Schwierigkeiten. Man versetzt 150 g frisch bereitetes 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäurechlorid in 1900 g siedendem thiophen-freiem Benzol allmählich mit 18 g = 0.2 Mol sublimiertem FeCl₃ und kocht im Wasserbade 9 Stdn. am Rückflußkühler mit Chlorcalcium-Verschluß. Die Reaktion nimmt am Anfang einen lebhaften Verlauf. Nach dem Erkalten fügt man 800 g Wasser und 140 g konz. Salzsäure hinzu, bläst das Benzol mit Wasserdampf weg, saugt von dem krümeligen Niederschlag ab, kocht diesen, fein zerrieben, zur Entfernung festhaftenden Eisens nochmals mit verd. Salzsäure und dann die rückgebildete Carbonsäure mit Ammoniak aus. Den getrockneten und feingepulverten Rückstand erhitzt man zur Entfernung eines demnächst zu beschreibenden, der Menge nach weit überwiegenden und mit AlCl₃ an Stelle von FeCl₃ fast ausschließlich entstehenden Nebenproduktes mit 10 Tln. 10-proz. methylalkoholischem Kali 1 Stde. auf dem Wasserbade zum Sieden, versetzt dann mit dem gleichen Volumen Wasser und treibt den Methylalkohol mit Wasserdampf ab. Das Ungelöste (19 g) krystallisiert man 2-mal aus 15 Tln. siedendem Eisessig. Ausbeute 11 g reines Keton. Kommt es

¹⁹⁾ B. 10, 1483 [1877].

²⁰⁾ B. 46, 213 [1913].

nicht gelb, sondern braun heraus, so löst man nochmals in siedendem Eisessig und läßt nach Entfernen der Flamme eine wäßrige Lösung von Chromsäure (auf 6 Tle. Keton etwa 1 Tl. CrO_3) vorsichtig zufließen. Beim Erkalten scheidet sich dann das Keton in schwach bräunlichen Krystallen ab, die beim Waschen mit kaltem Eisessig hellgelb werden. Ausbeute 6.5 g. Dieses Keton ist vollkommen rein und schmilzt bei $207-208^\circ$.

0.1078 g Sbst.: 0.3190 g CO_2 , 0.0427 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (326.11). Ber. C 80.96, H 4.33. Gef. C 80.73, H 4.43.

Phenyl-2-metho-anthrachinonyl(I)-ketoxim (IX, Ar = C_6H_5).

Man erhitzt 4 g Keton mit 1.5 g salzsaurem Hydroxylamin und 2 g calc. Soda in 600 g Alkohol 14 Stdn. zum Sieden, zieht das Rohprodukt unter Luft-Durchleiten mit siedender verd. Natronlauge erschöpfend aus und krystallisiert das aus dem alkalischen Filtrat gefällte Oxim aus Toluol (gelbe Balken) oder Eisessig (gelbe Nadeln). Ausbeute gut 50% d. Th. Das Oxim sintert bei etwa 234° und schmilzt bei $239-240^\circ$.

3.784 mg Sbst.: 10.790 mg CO_2 , 1.613 mg H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ (341). Ber. C 77.4, H 4.43. Gef. C 77.78, H 4.77.

Py-1-Phenyl-1.9(N)-pyrrolino-2-metho-anthranol(X)-azyl
(X, Ar = C_6H_5).

0.2 g Ketoxim in 40 ccm Alkohol und 16 ccm 15-proz. Ammoniak wurden, wie üblich, mit Zinkstaub reduziert, das Azyl aus 40 ccm heißem Alkohol durch Zusatz von 30 ccm heißem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 50% d. Th. Das Azyl bildet violette Nadeln, schmilzt bei $232-233^\circ$ und zersetzt sich bei etwa 285° .

3.228 mg Sbst.: 10.085 mg CO_2 , 1.495 mg H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{ON}$ (310). Ber. C 85.13, H 5.20. Gef. C 85.21, H 5.18.

p-Xylyl-2-metho-anthrachinonyl(I)-keton (VIII, Ar = $p\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$).

Nach vielen Versuchen bewährte sich folgende Arbeitsweise: Man gibt zu 10 g 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäurechlorid in 100 g siedendem *p*-Xylol anteilweise 0.2–0.5 g wasser-freies FeCl_3 , was zu stürmischen Chlorwasserstoff-Entwicklungen führt und hält $\frac{1}{4}-\frac{1}{2}$ Stde. im Sieden. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser und Salzsäure, treibt das *p*-Xylol mit Wasserdampf ab, filtriert, kocht den Rückstand nochmals mit verd. Salzsäure aus, filtriert wieder und zieht die rückgebildete Carbonsäure mit siedender verd. Sodalösung aus. Den Rückstand kocht man zur Entfernung eines in geringer Menge vorhandenen Nebenproduktes $\frac{1}{2}$ Stde. mit etwa 10 Tln. 10-proz. methylalkoholischem Kali, verdünnt mit Wasser, bläst den Methylalkohol ab, filtriert und krystallisiert das hinterbleibende Roh-Keton (3.5 g bei 6.5 g zurückgewonnener Carbonsäure) wiederholt aus siedendem Eisessig. Fast farblose Nadeln. Schmp. $192-193^\circ$.

4.514 mg Sbst.: 13.440 mg CO_2 , 1.975 mg H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (354.3). Ber. C 81.33, H 5.12. Gef. C 81.30, H 4.90.

p-Xylyl-2-metho-anthrachinonyl(I)-ketoxim (IX, Ar = $p\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$)

Aus dem Keton wie bei der Darstellung des Phenyl-2-metho-anthrachinonyl(I)-ketoxims (s. o.). Siededauer 16 Stdn. Ausbeute an Roh-Oxim

45—50% d. Th. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus siedendem Toluol lebhaft gelbe Krystalle. Schmelzpunkt nach vorherigem Sintern 226—227.5°.

4.439 mg Subst.: 12.735 mg CO₂, 2.095 mg H₂O.

C₂₄H₁₉O₃N (369.3). Ber. C 78.02, H 5.18. Gef. C 78.24, H 5.28.

Py-1-p-Xylyl-1.9(N)-pyrrolino-2-metho-anthranol(10)-azyll
(C₂₄H₂₀ON, Formel X, Ar = *p*-C₆H₃(CH₃)₂).

Wurde aus vorstehendem Ketoxim wie beim *Py-Phenyl-1.9(N)-pyrrolino-2-metho-anthranol-azyll* (s. o.) beschrieben dargestellt und entsprach diesem in den Eigenschaften. Es wurde aus Mangel an Substanz nicht näher untersucht.

m-Xylyl-2-metho-anthrachinonyl(1)-keton
(VIII, Ar = *m*-C₆H₃(CH₃)₂).

(Nach Versuchen von Erich Weber.)

Man gibt zu 7 g 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäurechlorid in 21 g *m-Xylyl* bei 80° 0.5 g sublimiertes Eisenchlorid, erhitzt 10—15 Min. auf 90—100° und arbeitet wie beim *p-Xylyl*-Derivat oben beschrieben auf. Das nötigenfalls durch Umkühlen mit alkalischem Natriumhydrosulfit vorgereinigte Roh-Keton krystallisiert aus Eisessig in gelblichweißen Nadeln. Schmp. 175°. Ausbeute 10% d. Th. In derselben Ausbeute erhält man das Keton nach Versuchen von Ilse Julius, wenn man 1 Tl. Säurechlorid mit 5 Tln. *m-Xylyl* und 1.1 Tl. wasser-freiem AlCl₃ unter zeitweisem Schütteln 12 Tage bei 0° stehen läßt und in derselben Weise wie bei Verwendung von FeCl₃ aufarbeitet.

3.704 mg Subst.: 11.025 mg CO₂, 1.740 mg H₂O.

C₂₄H₁₈O₃ (354.3). Ber. C 81.33, H 5.12. Gef. C 81.18, H 5.26.

Das Keton löst sich gelb in konz. Schwefelsäure, rot in alkalischem Hydrosulfit.

m-Xylyl-2-metho-anthrachinonyl(1)-ketoxim
(IX, Ar = *m*-C₆H₃(CH₃)₂).

Dargestellt aus vorstehendem Keton wie das entsprechende *p-Xylyl*-Derivat (s. o.) und durch Umkrystallisieren aus Toluol gereinigt. Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 232—233°.

0.0730 g Subst.: 0.2094 g CO₂, 0.0349 g H₂O.

C₂₄H₁₉O₃N (369.3). Ber. C 78.02, H 5.18. Gef. C 78.23, H 5.35.

Py-1-m-Xylyl-1.9(N)-pyrrolino-2-metho-anthranol(10)-azyll
(C₂₄H₂₀ON, Formel X, Ar = *m*-C₆H₃(CH₃)₂).

Wurde wie die entsprechende *Py-Phenyl*-Verbindung dargestellt, entsprach dieser in Farbe und sonstigen Eigenschaften, wurde aber wegen Substanzmangels nicht weiter untersucht.

Die Mikro-analysen in dieser Arbeit wurden in dankenswerter Weise von Hrn. Dr. Max Boetius ausgeführt.