

**46. Roland Scholl, Karl Stephani und Edmund Stix:  
Über eine an Stelle der Beckmannschen Umlagerung tretende  
Reaktion gewisser aromatischer Diketon-monoxime (II. Mitteil<sup>1)</sup>).**

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

(Eingegangen am 13. Dezember 1930.)

Wie vor kurzem mitgeteilt worden ist<sup>1)</sup>, verlieren Phenyl- $\alpha$ -anthrachinonyl-ke-ton-monoxim (I) und Methyl-Derivate desselben, die in den beiden mit der Ketoxim-Gruppe verbundenen Resten je eine unbesetzte *ortho*-Stelle aufweisen, beim Erhitzen mit Eisessig-Schwefelsäure Wasser und gelbe, schwach basische Anhydroverbindungen, deren Konstitution noch rätselhaft ist:



Um diesbezüglichen Schlußfolgerungen eine größere Sicherheit zu verleihen, haben wir die experimentellen Grundlagen durch Nachprüfung und Ergänzung der Bildungsweisen und genauere Feststellung einiger wichtiger Eigenschaften der in Frage kommenden Verbindungen erweitert und wollen darüber im Folgenden berichten.

**Beschreibung der Versuche.**

Phenyl- $\alpha$ -anthrachinonyl-ke-ton-monoxim.

Der früheren Beschreibung<sup>2)</sup> ist Folgendes nachzutragen: Das Oxim krystallisiert je nach Konzentration, Temperatur und Geschwindigkeit des Abkühlens der Lösungen in gedrunge-nen, hellgelben Nadeln oder glänzenden, fast farblosen Blättchen, die ineinander überführbar sind und keine stereomeren Formen darstellen. Es schmilzt bei raschem Erhitzen (Eintauchen in vorgeheiztes Bad) bei 230° zu einer bernsteingelben Flüssigkeit (a. a. O.: bei langsamem Erhitzen nach vorherigem Dunkeln bei 223°).

Die frühere Elementaranalyse wurde nachgeprüft und bestätigt. Das Molekulargewicht wurde nach Eykman in gefrierendem Phenol bestimmt und entsprach dem einfachen Werte. Das Oxim löst sich in etwa 100 Tln. schmelzendem Phenol.

0.0700 g, 0.0540 g Subst. in 9.21 g, 7.18 g Phenol:  $\Delta = 0.183, 0.187^\circ$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ . Ber. Mol.-Gew. 327. Gef. Mol.-Gew. 302, 292.

Versuche zur Beckmannschen Umlagerung.

Von den Aryl- $\alpha$ -anthrachinonyl-ke-tonen können sich entsprechend den drei verschiedenen Carbonylen drei strukturisomere Monoxime ableiten. Welchem dieser drei Typen unsere Ketoxime entsprechen, ist von größter Bedeutung für die Verfolgung der Frage nach der Konstitution der Anhydrooxime. Scholl und Semp<sup>3)</sup> haben aus dem Oxim des *m*-Xylyl- $\alpha$ -anthrachinonyl-ke-ton mit alkohol. Salzsäure bei 150° als Produkt der Beckmannschen Umlagerung Anthrachinon-1-carbonsäure-xylidid erhalten und daraus geschlossen, daß ein Ketoxim vom Typus I vorliegt. Die Ausbeute an Xylidid war aber sehr gering, so daß bei der Bewertung dieses Versuches eine gewisse Vorsicht geboten erscheint. Wir haben daher das Oxim des reinen Phenyl- $\alpha$ -anthrachinonyl-ke-ton auf sein Verhalten gegenüber Salzsäure und anderen, die Beckmannsche Umlagerung bewirkenden Mitteln genau untersucht.

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: B. 64, 71 [1931].    <sup>2)</sup> B. 61, 973 [1928].    <sup>3)</sup> B. 60, 1246 [1927].

1. Konzentrierte Salzsäure verwandelt das reine, amorph gemachte Phenyl- $\alpha$ -anthrachinonyl-ke-ton-monoxim (0.2 g) bei 3-stdg. Erhitzen auf 175° nach Versuchen von Johannes Müller in Anthrachinon-1-carbonsäure (alkali-löslicher Teil 0.11 g vom Schmp. und Misch-Schmp. 285—286°, unkor.) und Anilin (im Wasserdampf-Destillat durch die Kyanol-Reaktion und als Benzanilid [0.07 g] vom Schmp. 159° nachgewiesen), in wenig Anhydro-oxim<sup>4)</sup> C<sub>21</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N (in Salzsäure löslicher Teil, nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig Misch-Schmp. mit reinem Anhydrid [Schmp. 291°] 285—287°; typische Anhydrid-Reaktionen) und in Phenyl- $\alpha$ -anthrachinonyl-ke-ton (aus dem alkali- und säure-unlöslichen Teil durch Ausküpen [0.03 g]; nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig Schmp. und Misch-Schmp. mit reinem 1-Benzoyl-anthrachinon [Schmp. 229°] 220—226°).

Phenyl- $\alpha$ -anthrachinonyl-ke-ton bleibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 175° (2 Stdn.) unverändert.

2. Alkoholische Salzsäure (nach Versuchen von Johannes Müller): Erhitzt man 1 Tl. Oxim mit 100 Tln. 10-proz. alkohol. Salzsäure (90 Tle. Alkohol, 10 Tle. konz. Salzsäure) 4 Stdn. auf 150° und engt den Rohrinhalt ein, so krystallisiert

#### Phenyl- $\alpha$ -anthrachinonyl-ke-ton-oxim-äthyläther.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, bildet er weiße, 4-kantige Balken mit abgeschrägten Enden und schmilzt nach vorherigem Sintern bei 154—156°.

4.256 mg Sbst.: 12.068 mg CO<sub>2</sub>, 1.883 mg H<sub>2</sub>O. — 3.108 mg Sbst.: 0.112 ccm N (21°, 756.6 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N (355.1). Ber. C 77.74, H 4.83, N 3.95. Gef. C 77.35, H 4.95, N 4.17.

Dieselbe, hier auf ungewöhnlichem Wege erhaltene Verbindung entsteht nach Versuchen von H. Kurt Meyer durch Auflösen von 2.8 g Phenyl- $\alpha$ -anthrachinonyl-ke-ton-oxim in einer erhitzten, aus 125 ccm absol. Alkohol und 0.2 g Natrium bereiteten Natriumäthylat-Lösung, Zugabe von 1.5 g Äthyljodid und 5-stdg. Kochen am Rückflußkühler. Die ursprünglich braungelbe Lösung hellt sich dabei auf und scheidet, auf 75 ccm eingengt, nach dem Erkalten 1 g der Äthylverbindung aus. Diese bildet nach nochmaligem Krystallisieren aus 35 ccm Alkohol blaßgelbe Nadeln und wurde durch Schmp. und Misch-Schmp. (154—156°) mit der aus dem Oxim durch alkohol. Salzsäure bereiteten Verbindung identifiziert. An deren Natur als Oxim-äthyläther kann somit kein Zweifel bestehen.

Die Verbindung ist auch amorph unlöslich in heißer Natronlauge, löslich dagegen mit blauer Farbe in heißem alkalischem Hydrosulfit wie das Oxim selbst, wahrscheinlich unter Bildung eines Radikales<sup>5)</sup>.

3) Antimonpentachlorid in Chloroform, das nach Beckmann und Bark<sup>6)</sup> schon in der Kälte besonders wirksam und bequem in der Anwendung ist, erwies sich als wirkungslos, desgleichen Benzol-sulfochlorid in Pyridin und das von Beckmann und Liesche<sup>7)</sup> für die Umlagerung des recht stabilen Anthrachinon-oxims verwendete Phosphorpentachlorid in Acetylchlorid. Auch aus Beckmannscher Mischung wurde das Oxim fast unverändert zurückerhalten.

<sup>4)</sup> 1. Mitteil. s. B. 64, 73 [1931].

<sup>5)</sup> s. Scholl, B. 60, 1247 [1927].

<sup>6)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 106, 327 [1923]; betr. die Umlagerungsmittel siehe auch Beckmanns Biographie, B. 61 A, 115 [1928].

<sup>7)</sup> B. 56, 17 [1923].

Soweit bei vorstehenden Versuchen Umlagerung eingetreten war (Versuch 1 mit konz. Salzsäure: Anthrachinon-1-carbonsäure und Anilin), sprechen somit die Beobachtungen erneut für die bisher angenommene Formel I des Phenyl- $\alpha$ -anthrachinonyl-ketoxims.

#### Anhydro-phenyl- $\alpha$ -anthrachinonyl-ketoxim (II).

Die Anhydrierung der Oxime war bisher nur durch Eisessig-Schwefelsäure bewerkstelligt worden. Wir haben aber mittlerweile eine Reihe weiterer Verfahren gefunden, von denen einige in der Handhabung ebenso bequem, aber ergiebiger sind, als das mit Eisessig-Schwefelsäure. Anhydrierung tritt unter folgenden Bedingungen ein:

1. 1-stdg. Erhitzen des Oxims mit 45 Tln. konz. Schwefelsäure in siedendem Wasserbade. Ausbeute an rohem Anhydrid 25%. Das Waschwasser ist wie bei Verwendung von Eisessig-Schwefelsäure durch Radikalbildung blau<sup>8)</sup>.

2. 2-stdg. Erhitzen des Oxims mit 20 Tln. Eisessig auf 230–240°. Ausbeute an Rohanhydrid 80%. Das Waschwasser ist nicht blau.

3. Mehrständiges Kochen der Lösung des Oxims in Eisessig mit Jodkalium. Beim Erkalten scheidet sich das Anhydrid in Krystallen vom Schmp. 290–291° aus.

4. Chlorwasserstoff ist ein ausgezeichneter Katalysator für die Anhydrierung des Oxims. Mehrständiges Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende Eisessig-Lösung des Oxims erzeugt zwar keine nachweisbaren Mengen von Anhydrid<sup>9)</sup>, die Temperatur ist dafür nicht hoch genug. Durch 2-stdg. Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende xylolische Lösung, Abtreiben des Xylols mit Wasserdampf und Auskochen des Rückstandes mit verd. Natronlauge erhält man aber etwa 60% Alkali-unlösliches, das zum größten Teil aus dem Anhydrid besteht.

Am auffälligsten ist die katalytische Wirkung des Chlorwasserstoffs bei Verwendung von Nitro-benzol als Lösungsmittel. Kocht man das Oxim mit 12 Tln. chlorwasserstoff-freiem Nitro-benzol, so entsteht zwar auch schon, aber relativ wenig, Anhydrid. Die beiden lassen sich durch 3-proz. siedende Natronlauge, in der das Oxim ziemlich leicht löslich, das Anhydrid unlöslich ist, von einander trennen. Verwendet man reinstes Oxim und reines, frisch destilliertes Nitro-benzol, so beträgt die Menge des gebildeten Anhydrids nach 20 Min. langem Kochen 2,5%, die beim Erkalten in Lösung bleiben, während reines Oxim auskrystallisiert. Bei 1-stdg. Kochen krystallisiert eine Mischung<sup>10)</sup>, man erhält 21% Anhydrid. Bei 5-stdg. Kochen krystallisiert reines Anhydrid, man erhält 74% Anhydrid<sup>11)</sup>. Kocht man hingegen das Oxim mit 12 Tln. Nitro-benzol, dem auf 1 ccm 3 Tropfen mit Chlorwasserstoff gesättigten Nitro-benzols zugesetzt waren, so beträgt die Ausbeute an reinem Anhydrid nach 10 Min. langem Kochen am Luft-Kühler schon 85% d. Th.

<sup>8)</sup> s. I. Mittel.: B. 64, 74 [1931].

<sup>9)</sup> s. dagegen unten beim Oxim des *m*-Xylol- $\alpha$ -anthrachinonyl-ketons.

<sup>10)</sup> Man soll also das Oxim nicht durch Umkrystallisieren aus Nitro-benzol reinigen wollen.

<sup>11)</sup> Bei 4-stdg. Erhitzen des Oxims mit Benzol auf 200° erhielten wir etwa 60% d. Th. an Anhydrid.

Beste Arbeits-Bedingungen: Es ist nun keineswegs nötig, von reinem Oxim auszugehen. Das bei der Oximierung des Phenyl- $\alpha$ -anthrachinonylketons mit 90% Ausbeute erhaltene, mit Wasser gewaschene, amorphe Roh-oxim leistet die gleichen Dienste. Es enthält wahrscheinlich die drei strukturisomeren Monoxime; bei 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol geht die Oxim-Ausbeute von 90 auf 60% zurück, die Ausbeute an Anhydrid bleibt aber, auf Keton berechnet, die gleiche. Das beste Verfahren zur Darstellung des Anhydrids ist nach zahlreichen Versuchen: Kochen des Roh-oxims mit 6 Thn. reinem Nitro-benzol, dem auf 25 ccm 1 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtes Nitro-benzol zugesetzt ist, am Luftkühler während 30 Min. Beim Erkalten krystallisiert aus der braun gewordenen Lösung so gut wie reines Anhydrid in goldgelben Nadeln. Aus 630 Thn. siedendem Eisessig einmal umkrystallisiert, ist es vollkommen rein. Schmp. 291°.

$C_{21}H_{11}O_4N$  (309.1). Ber. C 81.53, H 3.59. Gef. C 81.47, H 3.79.

Molekulargewichts-Bestimmung in siedendem Nitro-benzol<sup>12)</sup>: 0.1426 g, 0.2536 g, 0.3750 g Subst. in 17.748 g Nitro-benzol:  $\Delta = 0.1163, 0.2144, 0.3223^\circ$ .

$C_{21}H_{11}O_4N$ . Ber. Mol.-Gew. 309.1. Gef. im Mittel Mol.-Gew. = 296<sup>13)</sup>.

#### Anhydro-*m*-xylyl- $\alpha$ -anthrachinonyl-keton-oxim.

Den früher in der 1. Mitteil.<sup>14)</sup> gemachten Angaben über diese Anhydroverbindung ist nachzutragen, daß sie aus dem Oxim nicht nur wie das Anhydro-phenyl- $\alpha$ -anthrachinonyl-keton-oxim (s. o.) durch Kochen seiner Lösung in Eisessig mit Jodkalium und seiner Lösung in Nitro-benzol (Ausbeute nach 20 Min. auch ohne Chlorwasserstoff als Katalysator fast quantitativ), sondern auch schon durch 1-stdg. Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende Eisessig-Lösung des Oxims in guter Ausbeute (etwa 50% d. Th.) erhalten werden kann.

Die Mikro-elementaranalysen hat in dankenswerter Weise Hr. Dr. Max Boetius ausgeführt.

### 47. Roland Scholl und Joachim Donat: Über eine an Stelle der Beckmannschen Umlagerung tretende Reaktion gewisser aromatischer Diketon-monoxime (III.<sup>1)</sup> Mitteil.)

[Aus d. Institut für organ. Chemie an d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1930.)

In der 1. Mitteilung über die aus Monoximen der Aryl- $\alpha$ -anthrachinonylketone (I) entstehenden Anhydroverbindungen ist gezeigt worden, daß diese weder Iso-indole noch Phthalyl-acridine sind, und daß sie nicht in Abhängigkeit von einer Beckmannschen Umlagerung entstanden sein können. Die Versuche hatten aber zu der Annahme geführt, daß der in 2-Stellung des Anthrachinon-Restes befindliche Wasserstoff und eines der zur Ketoxim-Gruppe *ortho*-ständigen Wasserstoffatome des Aryls an der Reaktion beteiligt seien.

<sup>12)</sup> Nitro-benzol, Campher, Phenol lösen unmittelbar über dem Schmelzpunkt zu wenig.

<sup>13)</sup> Als Konstante für das benutzte Nitro-benzol verwendeten wir den aus der Molekulargewichtsbestimmung von reinem 1.5-Dichlor-anthrachinon von uns abgeleiteten Wert 54.5.

<sup>14)</sup> s. 1. Mitteil.: B. 64, 75 [1931].

<sup>1)</sup> 2. Mitteil.: B. 64, 315 [1931].